N° d'ordre 359 Année 1968

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e CYCLE)

DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

PAR

Jeanine DUROUDIER-FLECK

Licenciée ès-Sciences

Contribution à l'étude de complexes oxydes en solution de sels fondus

---

Soutenue le 23 Juillet 1968, devant la Commission d'Examen.

MM. J.-C. MERLIN	Président
M. PORTHAULT	Examinateurs
Mlle G. THOMAS	

LYON

Imprimerie BOSC Frères

42, quai Gailleton, 42

1968

N° d'ordre 359 Année 1968

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e CYCLE)

DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

PAR

Jeanine DUROUDIER-FLECK

Licenciée ès-Sciences

Contribution à l'étude de complexes oxydes en solution de sels fondus

---

Soutenue le 23 Juillet 1968, devant la Commission d'Examen.

MM. J.-C. MERLIN ..... Président

M. PORTHAULT .... } Examinateurs

Mlle G. THOMAS ..... }

LYON

Imprimerie BOSC Frères

42, quai Gailleton, 42

—

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, AUMERAS.

Doyen

M. Jean BRACONNIER

Assesseurs

MM. L. DAVID
J. BOIDIN

Professeurs

MM. H. LONGCHAMBON	Minéralogie
M. PRETTRE	Chimie industrielle
C. COURTY	Chimie-Physique
R. KUHNER	Botanique
G. MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
R. PARIS	Chimie minérale
J. JANIN	Physique générale
J. FLANDRIN	Géologie appliquée
R. BERNARD	Physique industrielle
V. NIGON	Zoologie expérimentale
H. GAUTHIER	Géologie
J. WAUTIER	Zoologie
J. CHOPIN	Chimie biologique
J. BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
J. CUEILLERON	Chimie
C. EYRAUD	Chimie minérale
A. SARAZIN	Physique nucléaire
J. BOIDIN	Microbiologie et mycologie
G. PERES	Physiologie
G. MESNARD	Electronique
R. GRANDMONTAGNE	Physique
A. BOUTILLIER	Minéralogie
J. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
J. DREUX	Chimie organique
S. TEICHNER	Chimie industrielle
M. PAVANS de CECCATTY	Zoologie
J.C.MERLIN	Chimie analytique

MM.	M. DUFAY	Physique de l'atmosphère
	G. PHILBERT	Physique
	R. COHEN-ADAD	Chimie
	L. DAVID	Géologie
	J. CHANEL	Psychophysiologie
	G. MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	J. DEPRAZ	Physique Nucléaire
	J. GAUTHIER	Chimie
	E. GAUME	Physique
	R. UZAN	Physique
	J.M. LEGAY	Biologie animale
	A. LAFORGUE	Physique
	J. GERMAIN	Chimie
	M. CHENEVOY	Pétrographie
	J. BIGAY	Astronomie
Mme	M. ERICSON	Physique

Professeurs sans chaire

MM.	R. FERON	Mathématiques
	R. GINET	Zoologie
	G. ASCH	Physique
	P. MICHEL	Minéralogie
Mle	M. MAITROT	Physique
	P. GEVIN	Géologie
	D. PONASSE	Mathématiques
	J. d'INCAN	Physique C.S.U
	P. LEFEBVRE	Mathématiques
	R. PERNET	Mathématiques
	R. CHERY	Physique
	R. BERGEON	Physique C.S.U
Mle	D. GAUTHERON	Chimie biologique
	G. DESCOTES	Chimie organique
	A. ERBEIA	Physique
	Y. LEMOIGNE	Botanique
	L. MARTEL	Mécanique
	G. MICHEL	Biochimie
	P. PICARD	Mathématiques
	P. LEBRETON	Biologie végétale
	J. TOUSSET	Chimie
	E. COMBET	Mathématiques

Maîtres de Conférences

MM.	G. DEMARCQ	Géologie
	J. DAVID	Biologie animale
	R. SCHMITT	Physique
	A. LAURENT	Chimie organique
	A. ROT	Mathématiques

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552626_0019

MM.	P. BETHOUX	Mathématiques
	M. GUSAKOW	Physique
Mle	G. THOMAS	Chimie Minérale
	H. BUCHWALTER	Mathématiques C.S.U
	J. BOUZON	Mathématiques C.S.U
	J. COSNIER	Psychophysiologie
Mle	D. LAMOURE	Biologie végétale
	M.PORTHAULT	Chimie C.S.U
	G. VALLET	Chimie macromoléculaire
	Y. HAUGAZEAU	Mathématiques
	R. ENAY	Géologie
	P. BERTHET	Biologie végétale
	J. BRUN	Biologie animale
	J. DELMAU	Physique
	E. EL BAZ	Physique - Electricité
	R. FONTANGES	Physiologie
	J. HUET	Chimie
	P. REMOND	Mathématiques C.S.U
	P. JANIN	Mathématiques
	C. RUHLA	Physique
	C. DUPUY	Physique
	M. CHASTRETTE	Chimie
	J. PARIS	Chimie
	J. DAILLIE	Biologie animale
	J.P. LARPENT	Biologie végétale
Mle	M.J. WORBE	Physiologie
MM.	A. HOLLEY	Psychophysiologie
	J.P. BURQ	Physique
	A. ROUX	Biologie animale

Maître de Conférences adjoint

M.	P. PIERRON	Chimie

Conseiller administratif

M. J. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. A. ROUX

Personnels exerçant leurs fonctions

à l'I.N.S.A. de LYON

Directeur : M. M. BONVALET

Professeurs

MM.	R. GELIN	Chimie organique
	R. ARNAL	Electronique
	M. PEYRON	Chimie-Physique
	L. EYRAUD	Electricité-Electrotechnique
	P. LAVIOLETTE	Biologie animale
	H. PACHECO	Chimie biologique
	E. PERNOUX	Optique
	M. ROLIN	Thermodynamique chimique
		Physique de la matière

Maîtres de Conférences

MM.	J. BOUSQUET	Chimie minérale
	M. CHEVRETON	Chimie
	B. CLAUDEL	Chimie
	L. CRONENBERGER	Chimie biologique
	C. DUC-MAUGE	Chimie
	P. GOBIN	Métallurgie
	M. GODET	Mécanique
	J. GOLE	Chimie macromoléculaire
	R. GOUTTE	Electricité - Electrotechnique
	C. GUILLAUD	Electricité - Electrotechnique
	C. GUITTARD	Physique
	J. JOUBERT	Mécanique
	J. LAFON	Mathématiques
	M. LALANNE	Mathématiques
	B. LESPINASSE	Génie Chimique
	G. MONNIER	Chimie des Métaux
	J.L. PETIT	Electrotechnique
	P. PINARD	Physique de la matière
	M. RICHARD	Electricité - Electrotechnique
	R. RIVIERE	Cristallographie
	J. ROBIN	Chimie industrielle
	F. SALLES	Mécanique
	L. SICARD	Mécanique
	F. STOEBER	Microbiologie

Personnels exerçant leurs fonctions aux

I.U.T. de LYON et de SAINT-ETIENNE

I.U.T-LYON : Directeur : M. L. FEUVRAIS

Professeur

M. L. FEUVRAIS — Physique

Maîtres de Conférences

MM. B. POUYET — Photochimie
A. VILLE — Biologie appliquée

Maître de Conférences associé

I.U.T - SAINT ETIENNE : Directeur : J.C. MERLIN

Maître de Conférences

M. M. DAILLER — Physique

Maître de Conférences associé

Génie électrique

Personnel exerçant leurs fonctions

à l'Ecole Centrale Lyonnaise

Professeur sans chaire

M. J. MATHIEU	Mécanique des Fluides

Maître de Conférences

Mle G. COMTE-BELLOT	Mécanique des Fluides

Maître de Conférences associé

M. A. MOIROUX	Mécanique appliquée

A mes parents.

En témoignage de mon affectueuse reconnaissance pour l'aide et les encouragements qu'ils m'ont prodigués en toutes circonstances.

A mon mari.

En témoignage de ma profonde affection.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Analytique II, Centre de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur M. PORTHAULT, Maître de Conférences, nos sincères remerciements pour le dévouement avec lequel il nous a sans cesse conseillée et fait bénéficier de sa haute compétence. Nous lui témoignons aussi notre profonde reconnaissance pour la bienveillante attention avec laquelle il a assuré notre formation scientifique et guidé nos recherches.

Qu'il nous soit permis également d'adresser notre respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur J.C.MERLIN, Directeur du Centre de Chimie Analytique pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la Présidence de notre Jury.

Que Mademoiselle G. THOMAS, Maître de Conférences, trouve ici l'assurance de notre respectueux attachement ; nous la remercions d'avoir bien voulu faire partie de ce Jury.

Il nous reste à exprimer notre sympathie à Madame MOSONI pour l'aide désintéressée qu'elle nous a apportée dans la partie radiocristallographique de ce travail.

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

Les études de réactions chimiques en milieu de sels fondus présentent un intérêt toujours grandissant tant du point de vue théorique que du point de vue pratique. Dans ce domaine, les halogénures et les nitrates alcalins restent encore, de bien loin, les solvants les plus utilisés.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à des réactions de complexation avec la particule O^{2-}, réaction que l'on considère souvent comme étant du type acide-base au sens de LEWIS et selon la définition de LUX.

L'étude de telles réactions a déjà été réalisée au laboratoire par Mademoiselle COUMERT sur des phosphates et des molybdates en milieu de nitrates alcalins.

Dans ce mémoire, nous présentons :

-les résultats obtenus en milieu de nitrates fondus sur le problème délicat de la détermination du potentiel standard d'une électrode indicatrice d'ions O^{2-}.

-l'étude qualitative et quantitative de réactions de complexation avec O^{2-} de dérivés du tungstène (VI) vis à vis de donneur fort et de phosphates.

-les différences de pouvoir accepteur des arséniates par rapport aux phosphates.

Dans une dernière partie, nous comparons le comportement des principaux dérivés étudiés en milieu de nitrates à celui observé en milieu eutectique fondu de chlorures de lithium et de potassium.

CHAPITRE I

Techniques expérimentales

Nous avons utilisé les mêmes dispositifs expérimentaux que Mademoiselle COUMERT [1] dont nous avons continué les travaux.

1.1 - *Potentiométrie dans les nitrates alcalins fondus.*

-Cellule de mesure.

Un réacteur (figure 1) est introduit dans un four électrique cylindrique Prolabo à enroulements dont la température est régulée à ± 3°C par un pyrectron C.O.R.E.C.I, type P_2C_4 au moyen d'un thermocouple chromel-alumel ou bien platine-platine rhodié selon le type de pyrectron.

Les températures de travail ont été fixées à 375°C et 388°C dans les nitrates alcalins fondus. Le choix de 388°C ayant permis, comme nous le verrons, de simplifier l'interprétation de certains résultats.

Le réacteur utilisé est muni d'une tête amovible comportant cinq orifices rodés et une sortie latérale servant à l'évacuation des gaz. L'étanchéité entre le réacteur et sa tête est assurée par un rodage. Dans l'orifice central passe un agitateur de verre entraîné par un moteur. Cet agitateur permettra d'obtenir une meilleure dissolution des réactifs que nous ajoutons au solvant, ce dernier se trouve à l'état fondu dans un bécher en pyrex ou une capsule en platine, au fond du réacteur.

Le second orifice sert à introduire un thermocouple situé dans une gaine thermométrique pour éviter la pollution du bain fondu et la corrosion du thermocouple.

Les trois autres orifices sont destinés respectivement à la mise en place de l'électrode de mesure, de l'électrode de référence et d'un capillaire rodé permettant l'arrivée des gaz.

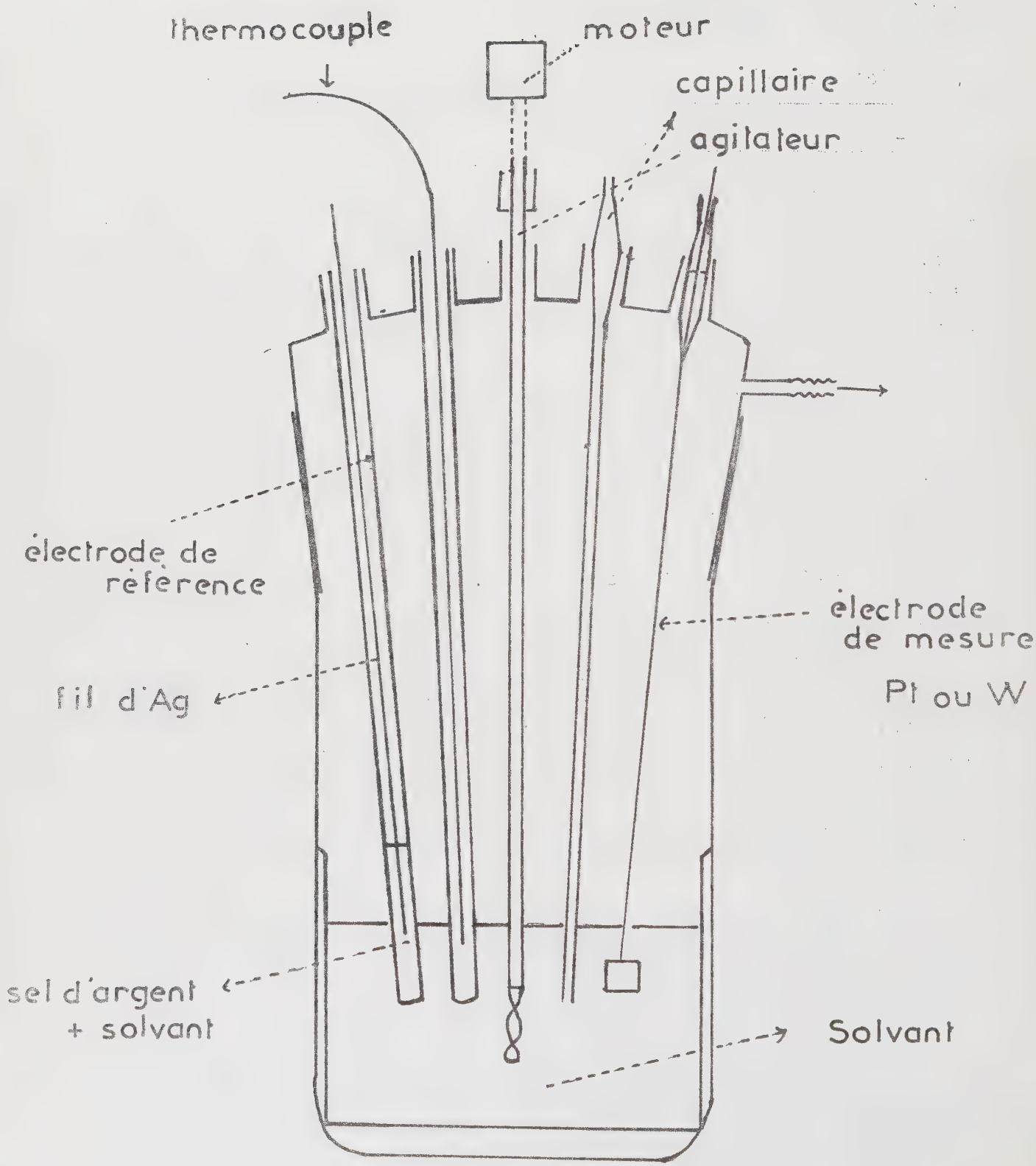

thermocouple
moteur
capillaire
agitateur
électrode de référence
électrode de mesure
Pt ou W
fil d'Ag
sel d'argent + solvant
Solvant

Figure 1

-Electrode de référence.

Elle est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent à 2,4% en poids dans le solvant étudié : $NaNO_3$, KNO_3 ou l'eutectique $NaNO_3$-KNO_3. Cette solution est contenue dans un tube en pyrex fermé à son extrémité. En effet, aux températures auxquelles nous travaillons le verre est suffisamment conducteur pour éviter l'emploi de verre fritté pour séparer le compartiment de référence et la solution à étudier.

-Electrodes de mesure.

1.1.3.1 - Electrode de cuivre/oxyde cuivrique.

Nous plongeons une lame de cuivre électrolytique dans de l'acide nitrique concentré afin de la décaper et de donner à la surface une brillance uniforme. Nous la lavons à l'eau déminéralisée et nous l'essuyons avec du papier filtre. Nous la plongeons ensuite pendant vingt quatre heures environ dans un bain de nitrate fondu d'où nous ne la sortons que pour la plonger immédiatement dans le milieu fondu à étudier. La lame de cuivre s'est alors recouverte d'oxyde de cuivre CuO.

- Electrode de platine-platiné (1)

L'électrode de platine est constituée par un fil de 8/10 mm à l'extrémité duquel on a soudé une plaque mince de 1 cm x 1 cm.

Son platinage comporte trois étapes :

-nettoyage par électrolyse dans l'eau régale.

-décapage par électrolyse dans une solution d'acide sulfurique à 5%.

-platinage proprement dit par électrolyse d'une solution d'acide chloroplatinique.

-Gaz utilisé.

Nos mesures ont été nécessairement effectuées sous courant gazeux :

-sous azote lorsqu'on désirait un gaz inerte,

-sous oxygène dans le cas de l'utilisation d'une électrode à oxygène.

Ils étaient desséchés au moyen d'acide sulfurique concentré ou de potasse en pastilles.

-Les solvants employés.

Nous avons utilisé : $NaNO_3$ le nitrate de sodium,
KNO_3 le nitrate de potassium,
$NaNO_3$-KNO_3 leur eutectique.

Nous avons le plus souvent procédé à une préfusion du solvant dans un four à moufle puis nous avons coulé le substance qui était conservée sous forme de blocs dans un dessicateur, et refondue ensuite au moment de l'emploi.

Lorsque nous avons étudié le comportement d'un réactif dans un seul solvant, nous avons préféré le nitrate de potassium au nitrate de sodium. En effet, selon FRITZ Ephraïm [2] beaucoup de nitrates sont hygroscopiques.

Or, le sel de potassium par opposition au sel de sodium ne l'est pratiquement pas. Par chauffage à 350°C, nous avons noté sur le nitrate de potassium une perte de poids constante de 0,25%.

-Mesures de potentiel.

Nous mesurons la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de mesure à l'aide d'un potentiomètre enregistreur SOLEA-TACUSSEL, type EPL 1.

1.2 - *Potentiométrie dans l'eutectique LiCl-KCl.*

Le réacteur utilisé est le même que celui qui a été décrit précédemment dans le cas des nitrates alcalins fondus.

-Electrode de référence.

Elle est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution de AgCl à 2,4% en poids dans LiCl-KCl.

De nombreux auteurs dont DELARUE [3] utilisent une électrode constituée par un fil de platine plongeant dans une solution de chlorure de platine $PtCl_2$ dans l'eutectique et décrite par LAITINEN et FERGUSON [4] et OSTERYOUNG [5].

Nous avons jugé plus commode d'utiliser un fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure d'argent dans l'eutectique. Aussi les potentiels obtenus vont différer de -0,74 volts par rapport à ceux qu'indiquerait une telle électrode $Pt-PtCl_2$. Remarquons que dans nos conditions le fil d'argent se dissout partiellement dans la solution . Il faut éviter des expériences de trop longues durées.

-Electrode de mesure.

C'est une électrode à oxygène,mais le métal "inattaquable" est constitué par une tige de tungstène soudée à du pyrex.

Nous avons choisi une électrode de tungstène au lieu d'une électrode de platine à cause de la non réversibilité de cette dernière dans LiCl-KCl [6] et [7].

Le gaz employé a donc toujours été l'oxygène. Nous verrons que dans certaines conditions de concentrations en ions O^{2-}, il y a risque d'une faible oxydation du solvant.

-Solvant utilisé.

Parmi les solvants chlorés, nous avons choisi LiCl-KCl car cet eutectique est stable thermiquement et il possède un point de fusion assez bas (352°C) pour être employé dans un appareillage en pyrex.

La viscosité de ce solvant est faible, ce qui facilité la diffusion des espèces au sein de la solution. Il se dissocie complètement à l'état fondu et son pouvoir ionisant est élevé[8].

Les nitrates alcalins choisis comme solvant peuvent intervenir dans l'échange d'ions O^{2-} suivant le pouvoir accepteur d'ions O^{2-} des réactifs mis en jeu.

A priori, l'eutectique LiCl-KCl se comportera au contraire comme un solvant inerte à l'égard de l'ion O^{2-} puisque ce dernier n'entre pas dans la constitution de sa molécule ; l'échange de O^{2-} ne sera donc pas limité par la tendance du solvant à donner l'ion O^{2-}, à condition de prendre certaines précautions pour préparer le solvant lui-même. La seule complication possible est alors la formation de complexes chlorés.

-Préparation du solvant.

Nous avons utilisé des produits MERCK, PROLABO ou BILLAULT.

Nous avons finement pulvérisé LiCl et KCl et effectué ensuite le mélange dans la proportion de 59 moles de chlorure de lithium pour 41 moles de chlorure de potassium (1 g de LiCl pour 1,22 g de KCl).

Le chlorure de lithium est très hygroscopique. C'est pourquoi, lorsque nous portons l'eutectique à la fusion sans précautions, nous observons de la mousse à sa surface et une certaine opacité. Cela est consécutif à la présence de vapeur d'eau.

Nous devons éviter cette présence d'eau qui entraîne l'apparition d'ions O^{2-} et une forte corrosion au-dessus de 400°C. En effet, le pyrex, qui contient de la silice, est attaqué d'autant plus facilement par LiCl-KCl qu'il y a présence de vapeur d'eau.

Par suite des équilibres parasites suivants :

$$H_2O \rightleftarrows HO^- + H^+ \rightleftarrows 2\ H^+ + O^{2-} \qquad (3)$$

DELARUE[3] admet que le complexe HO^- n'existe pas dans le bain fondu en quantité notable et qu'il s'y dissout spontanément en eau et ions O^{2-} :

$$2\ HO^- \rightleftarrows H_2O\uparrow + O^{2-}$$

L'équilibre est très déplacé vers la droite car H_2O est très volatil.

Nous procédons par conséquent à une déshydratation sous vide.

La vapeur d'eau est absorbée successivement dans un piège contenant de l'anhydride phosphorique puis un second contenant des pastilles de potasse.

Avant chaque expérience, nous maintenons LiCl-KCl en fusion à 450°C sous vide pendant six heures puis faisons passer un courant d'azote sec pendant quelques heures. Malgré ces précautions, nous avons parfois observé une basicité parasite facilement décelable à l'aide de potentiel observé avant toute addition de réactif. Dans les cas défavorables du prétraitement, nous avons préféré reprendre du solvant neuf plutôt que de recourir à l'utilisation de courant HCl gazeux.

-<u>Mesures de potentiel.</u>

Elles sont effectuées de la même façon que dans les nitrates alcalins fondus.

CHAPITRE II

Détermination du potentiel standard d'une électrode indicatrice d'ions O^{2-}

2.1 - *Principe.*

2.1.1 - Introduction.

Les travaux de Mademoiselle COUMERT [1] ont mis en évidence les difficultés rencontrées pour obtenir une valeur précise du potentiel standard d'une électrode indicatrice d'ions O^{2-} dans les nitrates fondus. Or cette valeur est importante pour la détermination des constantes d'équilibre de dissociation de différents composés donneurs d'ions O^{2-}. Dans le cadre de notre travail, nous n'avons pas pu aborder cette détermination du potentiel standard dans l'eutectique LiCl-KCl.

Selon la terminologie de LUX et plus généralement selon la définition de LEWIS, nous considérons que :

un donneur d'ion O^{2-} est une base,
un accepteur de ce même ion un acide.

Ceci est schématisé par l'équilibre :

$$\text{Acide} + O^{2-} \rightleftarrows \text{Base}$$

Pour étudier cet équilibre relatif à différents couples acide-base en solution dans les nitrates fondus nous avons utilisé deux types d'électrodes indicatrices d'ions O^{2-}.

2.1.2 - Electrode du premier genre.

Si nous choisissons une électrode à oxygène, au niveau de l'électrode de platine, nous avons l'équilibre :

$$\frac{1}{2}\ O_2\uparrow + 2e^- \rightleftarrows O^{2-} \qquad (1)$$

D'après la formule de NERNST, le potentiel E de l'électrode est donné par l'expression suivante :

$$E = E_{o\ O_2/O^{2-}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\left(a_{O_2}\right)^{1/2}}{a_{O^{2-}}} \qquad (2)$$

Nous faisons barboter de l'oxygène pur dans la solution de sel fondu à température et à pression constantes. Si nous admettons que l'équilibre est atteint entre la phase gazeuse et la phase liquide relativement à l'oxygène, l'activité de l'oxygène dans la phase liquide est constante :

$$a_{O_2} = \text{constante} \qquad (3)$$

Par définition du coefficient d'activité γ_i d'une espèce donnée en solution, l'équation suivante relie l'activité a_i de cette espèce et sa concentration x_i en mole par litre de solvant dans des conditions déterminées de température et de pression :

$$a_i = \gamma_i \, x_i \qquad (4)$$

Les conditions de l'expérience sont telles que nous pouvons admettre la constance de γ_i lorsque x_i varie, ce qui s'exprime par :

$$\ln\left(\frac{1}{a_i}\right) = \text{constante} - \ln x_i \qquad (5)$$

Dès lors, nous pouvons écrire l'équation de NERNST sous la forme simplifiée suivante :

$$\boxed{E = E'_o - \frac{RT}{2F} \ln x_{O^{2-}}} \qquad (6)$$

avec :

$$E'_o = \text{constante} = E_{o_{O_2/O^{2-}}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{\gamma_{O^{2-}}} \qquad (7)$$

Par analogie avec le pH, un certain nombre d'auteurs considèrent la grandeur pO^{2-} ainsi définie :

$$pO^{2-} = -\ln a_{O^{2-}} \qquad (8)$$

d'où :

$$\boxed{E = E'_o + \frac{RT}{2F} pO^{2-}} \qquad (9)$$

ici $E'_o = \text{constante} = E_o + \frac{RT}{2F} \ln (a_{O^2})^{1/2}$ (10)

Malheureusement, cette électrode à oxygène n'est pas toujours réversible dans les milieux non tamponnés, nous lui avons donc parfois substitué un autre type d'électrode que nous allons examiner maintenant.

2.1.3 - Electrode du second genre.

Elle est constituée de la manière suivante :

métal / oxyde métallique peu soluble / O^{2-}

Pour une telle électrode, la réaction de transfert est :

$$M^{n+} + be^- \rightleftarrows M \qquad (11)$$

et son potentiel E est donné par l'équation de NERNST de la manière suivante :

$$E = E^o_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \qquad (12)$$

LAITINEN et BHATIA[9].

L'équilibre de la précipitation de l'oxyde peu soluble s'exprime par :

$$M_xO_y \rightleftarrows xM^{n+} + y^{O^{2-}} \qquad (13)$$

et son produit de solubilité S a pour valeur :

$$S = (a_{M^{n+}})^x \cdot (a_{O^{2-}})^y \qquad (14)$$

l'équation de NERNST peut alors prendre la forme suivante :

$$E = E_{o_{M^{n+}/M}} + \frac{RT}{nF} \ln S^{\frac{1}{x}} - \frac{RT}{nF} \ln (a_{O^{2-}})^{\frac{y}{x}} \qquad (15)$$

Comme $n = \frac{2y}{x}$, nous obtenons :

$$E = E_{o_{M^{n+}/M}} + \frac{RT}{2yF} \ln S - \frac{RT}{2F} \ln a_{O^{2-}} \qquad (16)$$

ou encore :

$$\boxed{E = E_o^1 - \frac{RT}{2F} \ln a_{O^{2-}} = E_o^1 + \frac{RT}{2F} pO^{2-}} \qquad (17)$$

avec $$E_o^1 = \text{constante} = E_{o_{Mn+/M}} + \frac{RT}{2yF} \ln S \qquad (18)$$

ou encore :

$$E = E_o^1 - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{O^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln x_{O^{2-}} \qquad (19)$$

soit : $$\boxed{E = E_o^2 - \frac{RT}{2F} \ln x_{O^{2-}}} \qquad (20)$$

avec : $$E_o^2 = E_o^1 - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{O^{2-}} \qquad (21)$$

2.1.4 - Principe de la mesure du potentiel standard.

Nous obtenons donc deux équations semblables pour les électrodes du premier et du second genre. Leur potentiel est directement reliable à la concentration en ions O^{2-} contenus dans la solution étudiée. En effet, dans nos conditions expérimentales où l'on peut estimer que le solvant est complètement ionisé et où l'on travaille avec de faibles concentrations, le coefficient d'activité dans les nitrates alcalins fondus est l'unité ou une constante indépendante de la concentration, la force ionique du milieu étant constante. Il est donc facile de réaliser les mêmes conditions thermodynamiques pour toutes les expériences. Aussi, désormais on confondra concentrations et activités en ions O^{2-}.

Etant données les expressions (9) et (17) de l'équation de NERNST, nous avons à déterminer le potentiel standard E_o de l'électrode utilisée de manière a être ensuite en mesure d'évaluer directement les concentrations en ions O^{2-} connaissant son potentiel dans la solution à étudier.

Dans ce but, nous réalisons une pile constituée de la manière suivante :

Electrode à oxygène / milieu fondu / électrode de référence

dont nous mesurons la force électromotrice pour des concentrations connues en ions O^{2-}. La force électromotrice standard de cette pile correspond à sa force électromotrice pour $a_{O^{2-}} = 1$.

L'électrode de référence employée pour ces déterminations est toujours la même Ag/Ag^+ déjà mentionnée dans le chapitre I. Nous pouvons prendre de manière arbitraire son potentiel égal à zéro. La force électromotrice standard de la pile mesure alors directement le potentiel standard de l'électrode indicatrice d'ions O^{2-}. Ce raisonnement équivaut à considérer l'électrode de référence Ag/Ag^+ dans les nitrates fondus comme l'homologue de l'électrode à hydrogène dans les solutions aqueuses.

La difficulté réside dans l'introduction de quantités précises d'ions O^{2-} dans un milieu fondu. Une addition de Na_2O dans un sel de sodium fondu ou de K_2O dans un sel de potassium fondu est à écarter vu l'hygroscopicité de ces deux oxydes.

Le péroxyde de sodium Na_2O_2 est beaucoup moins hygroscopique, mais ce produit semble partiellement insoluble dans le nitrate de potassium [1],[10] , d'autre part, seul en solution dans les nitrates il ne donne pas lieu à une réponse réversible de l'électrode à oxygène.

Aussi, nous avons cherché des composés chimiques qui, en se décomposant ou en se dissociant au sein du bain fondu, donnent une quantité connue d'ions O^{2-}. Nous avons étudié deux réactions de décomposition : celles de l'azoture de sodium NaN_3 et du permanganate de potassium $KMnO_4$ dans les nitrates de sodium et de potassium, et l'eutectique $NaNO_3$-KNO_3.

2.2 - *Comportement de l'azoture de sodium dans les nitrates alcalins fondus.*

2.2.1 - Introduction.

La réaction : $5\ NaN_3 + NaNO_3 \rightarrow 3\ Na_2O + 8\ N_2\uparrow$

indiquée par ZINTL et BAUMBACH [11] qui opèrent à 275°C et en phase solide nous est apparue intéressante pour introduire des ions O^{2-} dans les nitrates alcalins. Malheureusement, d'après les travaux de Madamoiselle COUMERT [1] et d'après nos observations dans les conditions expérimentales suivantes : températures situées dans l'intervalle 320-360°C et action de l'azoture de sodium sur un très grand excès de nitrate de sodium fondu, le schéma réactionnel est plus compliqué. En outre la réaction ainsi effectuée en solution de sel fondu n'est plus complète.

Nous avons essayé de dégager les principales caractéristiques de cette réaction afin d'examiner s'il est possible de relier son taux à la teneur en ions O^{2-} libres du milieu.

2.2.2 - Etude de la réaction.

Pour suivre cette réaction, nous disposons en un premier temps de quatre paramètres. Nous pourrons :

1°) par suite de la faible solubilité de l'azoture d'argent, déterminer le taux de réaction par argentométrie selon la réaction :

$$N_3^- + Ag^+ \rightarrow \underset{\downarrow}{AgN_3}$$

2°) envisager l'observation de la perte de poids subie par le système par suite du départ d'azote formé à partir de l'azoture ayant réagi.

3°) doser la capacité réductrice des éventuels produits de réaction s'ajoutant à celle de l'azoture n'ayant pas réagi.

4°) déterminer la variation progressive de la basicité du milieu.

2.2.2.1 - Taux de réaction.

Après trempe du milieu réactionnel, les produits solides sont mis en solution dans l'eau. AgN_3 étant très peu soluble dans l'eau $5,1 \times 10^{-5}$ moles/litre à 25°C [12], nous nous sommes proposés d'évaluer l'azoture n'ayant pas réagi par potentiométrie avec électrode d'argent comme électrode indicatrice en utilisant une solution de nitrate d'argent titrée.

Nous avons vérifié, sur des solutions connues et concentrées en nitrates alcalins, que le dosage était quantitatif même en présence de l'anion nitrite [13] susceptible de se former. Nous avons pu constater que les ions complexes $\left((Ag\ N_3)_4\right)^{3-}$, $\left((Ag\ N_3)_3\right)^{2-}$ et $\left((Ag\ N_3)_2\right)^{-}$ [14] ne sont pas assez stables pour perturber le dosage.

Enfin, nous avons vérifié que les résultats obtenus par analyse polarographique [15],[16] du milieu réactionnel étaient concordants avec ceux obtenus par potentiométrie.

Nous pouvons donc considérer que cette méthode potentiométrique permet de suivre effectivement le taux de réaction.

2.2.2.2 - Perte de poids du milieu réactionnel.

L'analyse thermogravimétrique sur des échantillons de 2 g. environ permet d'obtenir une perte de poids correspondant à 28 g par mole d'azoture de sodium consommée. Mais les conditions de mise en température impliquant que l'on parte du mélange solide et que la réaction démarre avant le phénomène de fusion.

Les conditions expérimentales différentes nous ont amenés à évaluer les pertes de poids accompagnant la réaction par simple pesée du milieu réactionnel avant et après réaction.

2.2.2.3 - Capacité réductrice.

La capacité réductrice du milieu est mesurée dans les mêmes conditions que pour la potentiométrie argent, sur les produits de réaction coulés et broyés puis redissous dans l'eau. L'inconvénient est de ne pouvoir éviter l'hydrolyse éventuelle de produits formés.

Le dosage est réalisé au moyen d'un excès de sulfate cérique dosé en retour par une solution de sel de Mohr[17], nous avons quelquefois utilisé le permanganate de potassium[18].

En opérant sur le filtrat obtenu, après élimination de l'azoture d'argent par argentométrie, nous pouvons ainsi déterminer le pouvoir réducteur de dérivés azotés qui peuvent se former au cours de la réaction.

2.2.2.4 - Basicité du milieu réactionnel.

Après trempe du milieu réactionnel et mise en solution dans l'eau, la quantité d'ions O^{2-} libérés en cours de réaction est déterminée par simple acidimétrie. On suit par potentiométrie classique la neutralisation de la solution précédente par une solution d'acide sulfurique 0,1N.

L'allure des courbes obtenues (figure 2) montre qu'à côté de la basicité forte attribuable aux ions OH^- qui pourraient provenir des ions O^{2-} initiaux, la basicité faible est en importance telle qu'en plus des ions N_3^- n'ayant pas réagi, il y a effectivement au moins un autre anion azoté basique présent dans les produits de réaction (nous travaillons en atmosphère exempte de gaz carbonique).

Il importait donc d'essayer de déterminer qualitativement et quantitativement les autres dérivés azotés formés.

2.2.2.5 - Détermination des oxyanions azotés formés en cours de réaction.

Les réactifs mis en jeu et les conditions opératoires nous ont conduits à envisager la formation possible d'anions :

- nitrite NO_2^-
- hyponitrite $N_2O_2^{2-}$
- nitrohydroxylamine $N_2O_3^{2-}$

Mais étant données les faibles concentrations de ces produits éventuellement formés en présence de quantités importantes de nitrate qui constitue initialement le milieu de sel fondu, les essais en vue de leur identification n'ont pas été assez probants. Signalons toutefois que la formation de l'anion $N_2O_3^{2-}$ peut être retenue si l'on tient compte du faible précipité de sel de baryum que l'on peut obtenir à partir du milieu réactionnel.

De même, l'allure des courbes potentiométriques acide-base des solutions contenant du nitrate, des ions OH^- et les dérivés azotés $Na_2N_2O_2$ et $Na_2N_2O_3$ que nous avons synthétisés [19],[20],[21] est analogue à celle des courbes effectuées sur le milieu réactionnel après mise en solution dans l'eau (figure 2).

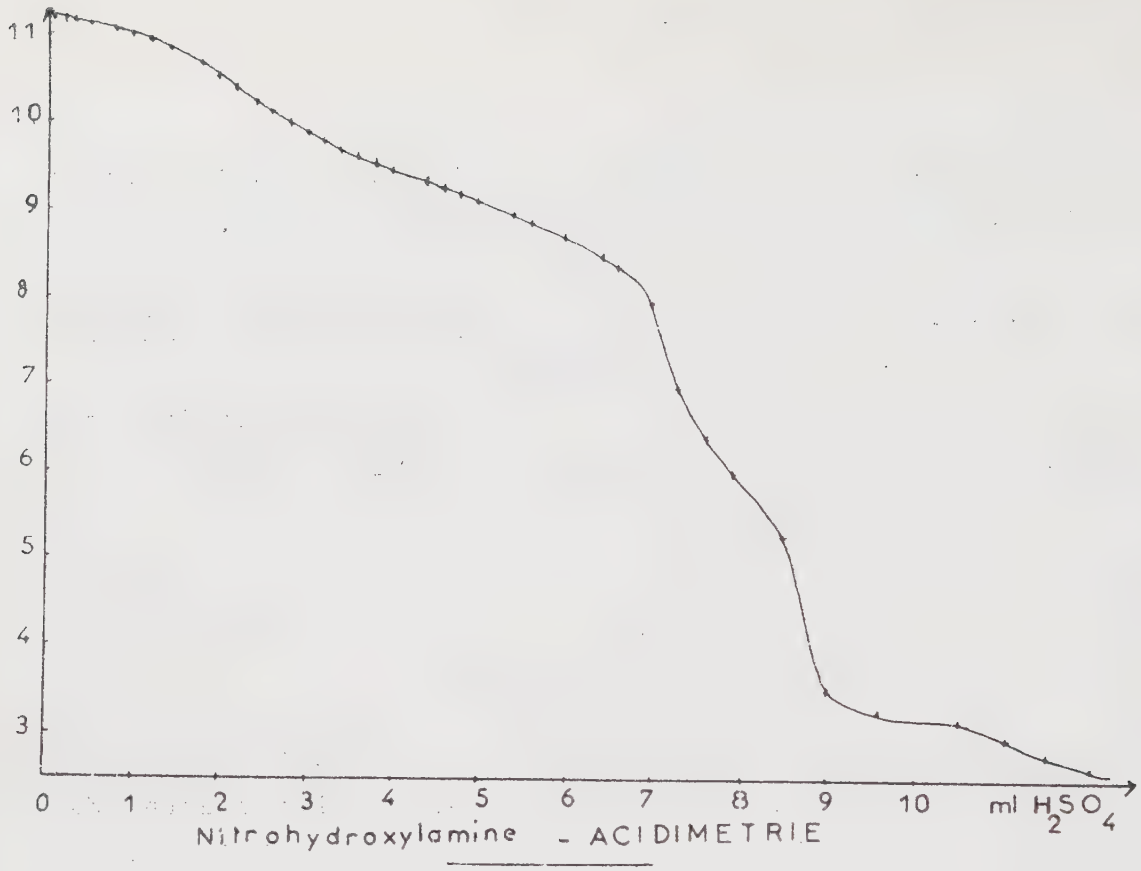
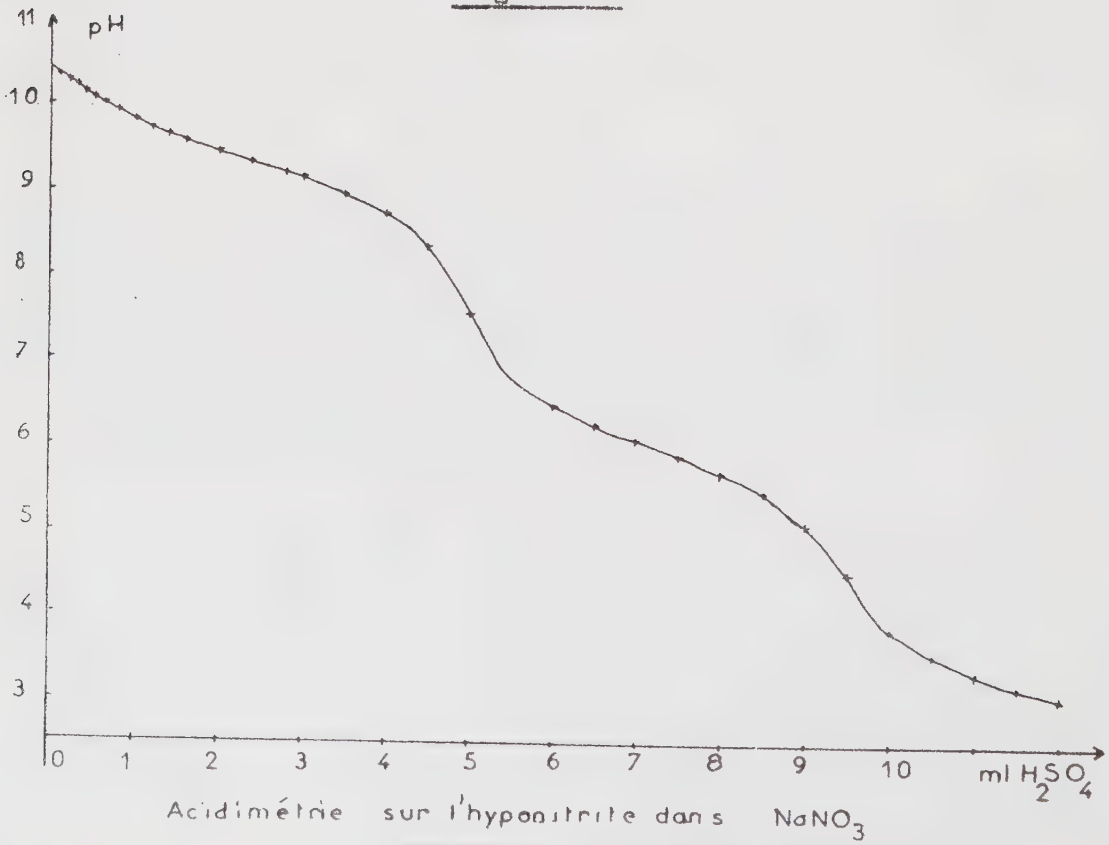
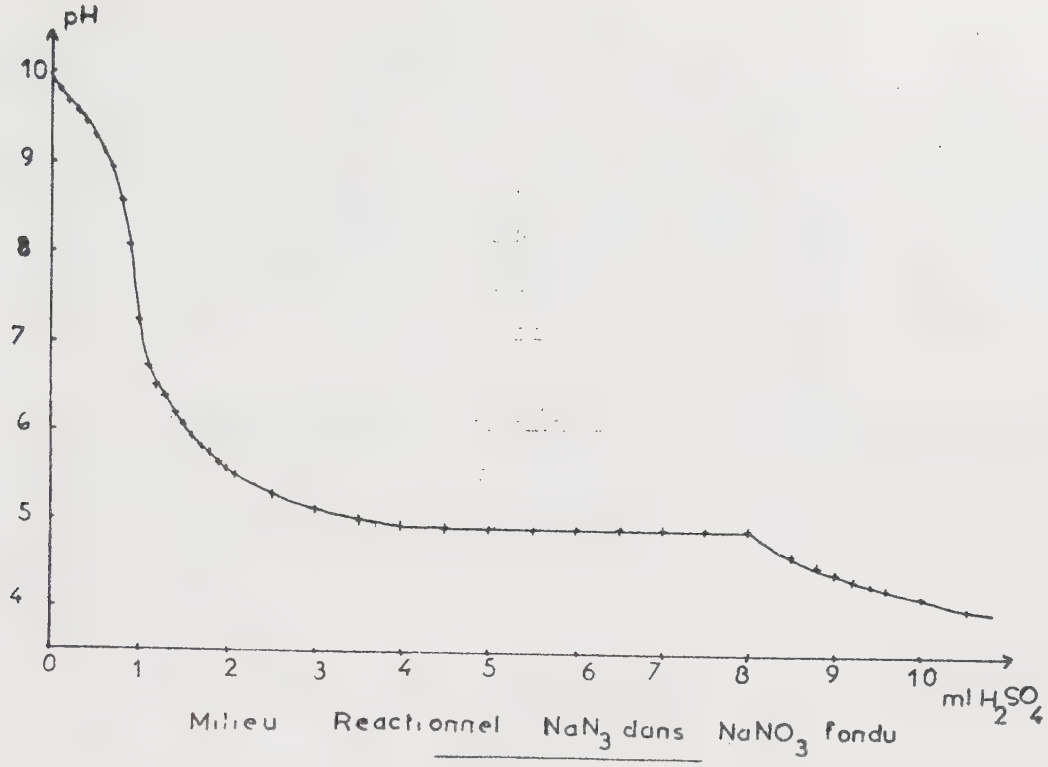

11
10
9
8
7
6
5
4
3
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
ml H_2SO_4
Nitrohydroxylamine - ACIDIMETRIE

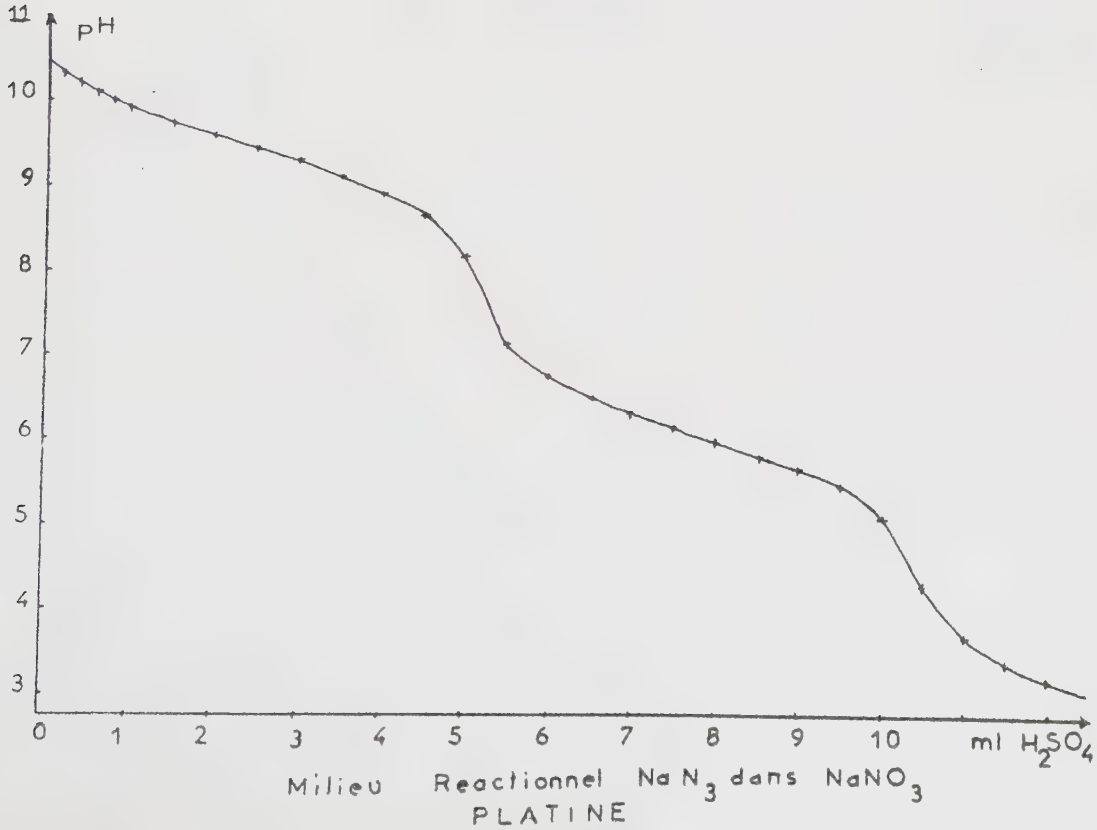
Figure 2


pH
11
10
9
8
7
6
5
4
3
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
ml H_2SO_4
Acidimétrie sur l'hyponitrite dans $NaNO_3$



PYREX

Figure 2'



PLATINE

2.2.2.6 - Résultats - Interprétation.

Nous allons présenter en deux séries les résultats quantitatifs que nous avons pu obtenir en suivant les quatre paramètres déjà mentionnés : taux de réaction, basicité, capacité réductrice apparue et perte de poids. La première série est relative aux expériences dans une cellule en pyrex et la deuxième série concerne les expériences en cellule de platine.

1- Réaction effectuée dans une cellule en pyrex.

Nous donnons dans les tableaux Ia et Ib les résultats pour des durées variables aux températures de 320 et 325°C.

Tableau Ia

Etude de NaN_3 dans $NaNO_3$ fondu

Courant oxygène Creuset pyrex 325°C

Taux de conversion	Equiv.red mole NaN_3 consommé	Durée
88,6%	4,16	14h40
84,1%	4,61	9h40
81,3%	4,85	6h20

Tableau Ib

Creuset pyrex
Atmosphère libre (325°C)

Taux de conversion	Durée	Equiv.red / moles NaN_3 consommées	Equiv.O^{2-} / moles NaN_3 consommées	Perte de poids moles NaN_3 consommées	Equiv.X / moles NaN_3 consommées
62,3 %	1h40	5,67	0,047	27,20	0,70
62,8 %	3h15	5,10	0,0417	27,63	0,726
71,1 %	2h20	4,86	0,070	33,66	0,501
72,8 %	2h10	5,06	0,056	27,64	0,469
85 %	2h30	5,06	0,0330	37,90	0,16
93 %	9h40	5,37		28,19	

Tableau Ic

Courant azote 320°C

Taux de conversion	Durée	Equiv.red / moles NaN_3 consommées
63,4 %	23h45	4,31
71,6 %	27h	4,06
54,9 %	16h10	4,74
54,9 %	14h15	4,73
55,10 %	6h15	5,25

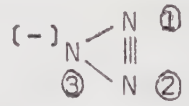
D'après ces résultats il apparaît impossible de relier de façon significative la durée et le taux de réaction ; par contre, il est très intéressant de voir que quel que soit le taux de réaction :

1°) le nombre d'équivalents réducteurs formés par molécule d'azoture ayant réagi est de l'ordre de 5.

2°) le nombre d'équivalents O^{2-} libérés est très faible.

En ce qui concerne la perte de poids, elle n'est pas toujours très régulière, mais les conditions expérimentales n'en permettent pas une très bonne évaluation.

Il semble donc qu'en rapprochant l'examen qualitatif de ces derniers résultats, l'anion azoture ne doit pas se transformer totalement en azote sous l'action oxydante des ions nitrates. Etant donnée sa structure :



dans nos conditions opératoires, il doit essentiellement sinon totalement conduire à une molécule d'azote N_2, le troisième atome d'azote se retrouvant au même degré d'oxydation (différent de zéro) que celui correspondant à la forme réduite de l'ion nitrate.

Avec cette hypothèse, le nombre d'équivalents réducteurs et la basicité observée nous amènent finalement à considérer comme possibles les schémas réactionnels suivants :

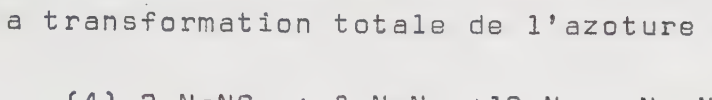
(1) $2\ NaNO_3 + 4\ NaN_3 \rightarrow 4\ N_2 + 3\ Na_2N_2O_2$.

(2) $NaNO_3 + NaN_3 \rightarrow N_2 + Na_2N_2O_3$

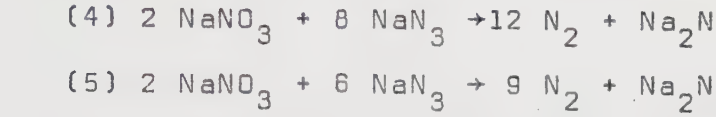
(3) $2\ NaNO_3 + NaN_3 \rightarrow N_2 + 3\ NaNO_2$

Ils conduisent respectivement à 3, 6 et 6 équivalents réducteurs par molécule d'azoture ayant réagi. Ce sont les seuls schémas qui permettent d'expliquer la formation d'autant d'équivalents réducteurs. Il n'y a pas formation d'ions O^{2-}, mais nous avons vu que les courbes de neutralisation observées sur des solutions d'anions $N_2O_3^{2-}$ et $N_2O_2^{2-}$ montrent une très forte similitude avec celles obtenues à partir des milieux réactionnels, les ions $N_2O_3^{2-}$ et $N_2O_2^{2-}$ présentant l'un et l'autre une basicité forte.

A l'appui des précédents schémas, signalons qu'ayant admis sans ambiguïté l'impossibilité du schéma de ZINTL et BAUMBACH, dans nos conditions, les autres réactions qui laisseraient envisager la transformation totale de l'azoture en azote seraient :



$$(4)\quad 2\ NaNO_3 + 8\ NaN_3 \rightarrow 12\ N_2 + Na_2N_2O_2 + 4\ Na_2O$$



$$(5)\quad 2\ NaNO_3 + 6\ NaN_3 \rightarrow 9\ N_2 + Na_2N_2O_3 + 3\ Na_2O$$

$$(6)\quad NaNO_3 + 2\ NaN_3 \rightarrow 3\ N_2 + NaNO_2 + Na_2O$$

Il devrait alors se former dans tous les cas 0,5 O^{2-} et 1 équivalent réducteur par molécule d'azoture ayant réagi, ce qui est très loin des résultats obtenus. Enfin signalons que la réaction s'effectue beaucoup plus rapidement sous courant d'oxygène que sous courant d'azote, l'évolution en atmosphère ordinaire étant intermédiaire. Sous oxygène, les équivalents réducteurs sont compris entre 4 et 6, nous ne pouvons donc conclure avec précision sur la nature des oxyanions azotés NO_2^-, $N_2O_3^{2-}$ ou $N_2O_4^{2-}$.

2.2.2.6.2 - Réaction effectuée dans une cellule en Pt.

Nous donnons dans les tableaux IIa et IIb un certain nombre de résultats obtenus pour des durées variables à des températures précisées dans la 1ère colonne. De même que dans le cas d'une cellule pyrex, nous voyons que le nombre d'équivalents réducteurs formés par molécule de NaN_3 ayant réagi reste sensiblement constant quel que soit le taux de réaction et la température de l'expérience.

Cette valeur est encore d'environ 5 équivalents réducteurs, elle est plus proche de la formation de nitrohydroxylamine ou de nitrite que de l'hyponitrite susceptible de se former, ce que l'on a déjà constaté selon les schémas réactionnels donnés (1), (2) et (3).

La perte de poids manque de régularité. La basicité est comme dans le cas d'une cellule en pyrex bien inférieure à ce que laisseraient prévoir les schémas réactionnels (4),(5) et (6), elle peut même devenir extrêmement faible quand la température atteint 375°C.

Tableau IIa

Etude de NaN_3 dans $NaNO_3$ fondu
Creuset platine-Courant d'azote

Température	Durée	Taux de conversion	Equiv. O^{2-}/l. par mole NaN_3 consommée	Equiv. red par mole NaN_3 consommée	Perte de poids par mole NaN_3 consommée
320°C		52	0,21		41,82
		56	0,36		55,48
		57,6	0,25		96,08
		61,3	0,186		58,15
		72,2	0,34		80,2
	15h30	28,7		6,9	
	15h15	46,4		5,295	
341°C	5h30	65%		6,11-5,57	62,19
	5h40	67,3			61,4
	14h20	96,2		4,22-4,18	26,02
375°C		17,8		5,34	
	2h10	31		5,22	
		57,3		5,03	
	2h40	69,2			
	1h15	17,8	0,2061		
	1h40	57,3	0,1007		
	1h35	69,2	0,1481		

Finalement, nous pouvons supposer qu'en cellule platine le comportement de l'azoture vis à vis de l'ion nitrate est semblable à celui qu'il a en cellule pyrex. La différence porterait sur l'aspect cinétique.

D'une manière générale, aussi bien en creuset pyrex que platine, aux faibles taux de conversion, nous avons un nombre d'équivalents réducteurs voisin de 6, donc de ce qui correspondrait à la présence de $Na_2N_2O_3$ ou $NaNO_2$ tandis qu'aux taux de réaction plus élevés, nous aurions un nombre d'équivalents réducteurs variant entre 4 et 5, nous pouvons penser dans ces conditions qu'un équilibre s'établit entre les oxyanions $N_2O_2^{2-}$ hyponitrite et $N_2O_3^{2-}$ et NO_2^-.

Tableau IIb

Etude de NaN_3 dans $NaNO_3$ fondu
Creuset platine - Courant O_2

Taux de réaction	Durée	Equiv.red / mole NaN_3 consommée	Equiv.O^{2-}/l. par mole NaN_3 consommée	moles NaN_3 par litre	Equiv. X / mole NaN_3 consommée
32,2%	40mn	6,01	0,0343	0,3635	2,08
48,6%	1h40		0,04469	0,5817	
51,7%	1h55		0,05097	0,3643	2,07
61,8%	2h	4,23	0,0377	0,7268	0,708
77,3%	1h40		0,1351	0,1460	0,736
78,1%	2h10		0,0483	0,7271	0,645

2.2.3 - Conclusions.

En milieu de nitrates alcalins fondus entre 320 et 375°C, nous trouvons que la réaction $NaN_3 + NaNO_3$ n'est pratiquement jamais complète et, ce qui est important, nos résultats indiquent

que l'action réductrice des ions azotures vis à vis des ions nitrates n'est pratiquement pas génératrice d'ions O^{2-} mais d'ions $N_2O_3^{2-}$ et éventuellement NO_2^- et $N_2O_2^{2-}$.

Cette réaction ne pourra donc pas être utilisée pour la détermination du potentiel standard d'une électrode indicatrice d'ions O^{2-}. C'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à étudier la décomposition du permanganate de potassium dans de tels milieux.

2.3 - *Etude de la décomposition du permanganate de potassium dans les nitrates alcalins fondus.*

2.3.1 - Généralités.

Nous avons pensé que le permanganate de potassium, au contact des nitrates alcalins fondus, pouvait se décomposer selon un schéma simple en MnO_2 bioxyde de manganèse, oxygène et ion O^{2-}. En effet, en 1912, ASKENASY et SOLBERG[22] donnaient la décomposition thermique suivante pour le permanganate cristallisé pur :

$$10\ KMnO_4 \rightarrow 2\ K_2MnO_3 + (3\ K_2MnO_4 + 5\ MnO_2) + 6\ O_2$$

K_3MnO_4 est l'hypomanganate.

K_2MnO_4 un manganate

Selon ces mêmes auteurs l'expression entre crochets représente soit une solution solide, soit une combinaison. Mais ce schéma ne semblait pas correspondre à la réalité, en 1922 MOLES et CRESPI[23] ont proposé :

$$10\ KMnO_4 = 3\ K_2MnO_4 + 7\ MnO_2 + 2\ K_2O + 6\ O_2$$

K_2MnO_4 étant le manganate de potassium.

En 1942, R. DOLIQUE et J. GALINDO[24] donnaient, à 300°C, :

$$2\ KMnO_4 = MnO_4\ K_2 + MnO_2 + O_2$$

puis $K_2MnO_4 = MnO_2 + K_2O + \frac{1}{2}\ O_2$

ou encore : $MnO_2 \rightarrow MnO + \frac{1}{2}\ O_2$ et recombinaison partielle de MnO pour donner Mn_2O_3 ou Mn_3O_4.

A 400°C, ces auteurs trouvaient 14% de MnO. Enfin, selon BENNETT et OWEN J. HOLMES[25], en 1963, la pyrolyse de $KMnO_4$ au-dessus de 200°C produit un mélange de K_2MnO_4 et MnO_2 mais nous observons aussi :

$$2\ K_2MnO_4 = 2\ MnO_2 + 2\ K_2O + O_2$$

Le schéma le plus simple que nous avons envisagé d'après nos essais préliminaires, en milieu de nitrate fondu, serait alors :

$$2\ KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

$$K_2MnO_4 = MnO_2 + K_2O + \frac{1}{2}\ O_2$$

$$2\ KMnO_4 = 2\ MnO_2 + K_2O + \frac{3}{2}\ O_2$$

Le milieu réactionnel résultant de la décomposition de $KMnO_4$ dans un nitrate alcalin fondu se présente sous forme d'une suspension brun foncé ; nous le coulons pour arrêter brusquement le déroulement de la réaction. Après refroidissement, nous dissolvons la masse solide dans de l'eau déminéralisée. Nous filtrons le précipité brun de MnO_2 obtenu, que nous avons identifié par une analyse radiocristallographique, par comparaison avec les raies de référence données dans les tables de ROSE .

Nous procédons à un dosage acidimétrique du filtrat avec de l'acide sulfurique décinormal pour déterminer la quantité de K_2O éventuellement formée.

Indépendamment de cette analyse, nous effectuons un dosage potentiométrique des ions O^{2-} sur le milieu fondu lui-même. Nous pensions ainsi pouvoir relier de façon simple le potentiel d'une électrode indicatrice d'ions O^{2-}, en particulier l'électrode à oxygène, avec la teneur en ions O^{2-} du milieu de sel fondu.

Le système s'est révélé plus intéressant que le précédent avec l'azoture de sodium.

Etant donnée l'influence du solvant sur le potentiel observé, nous avons réalisé nos expériences sur les trois solvants nitrates suivants :

-nitrate de sodium.

-nitrate de potassium.

-eutectique nitrate de potassium - nitrate de sodium (mole à mole)

La température est apparue comme un facteur important dans l'exploitation des résultats. Différents essais nous ont amenés à travailler à 388°C pour disposer d'un système assez simple.

Enfin, si l'électrode de référence utilisée pour les mesures potentiométriques dans le milieu de sel fondu a toujours été un système Ag/Ag^+, les ions Ag^+ étant apportés sous forme de nitrate d'argent en concentration pondérale de 2,4%, le solvant choisi pour $AgNO_3$ a également une très grande importance pour le potentiel de jonction comme nous le verrons par la suite. Nous allons examiner successivement les résultats obtenus dans ces trois solvants.

2.3.2 - Etude dans le solvant $NaNO_3$.

Dans ce premier solvant, nous avons essayé deux types d'électrodes indicatrices et observé l'effet de la température sur la réaction de décomposition du permanganate de potassium.

2.3.2.1 - Electrode Cu/CuO comme électrode indicatrice.

L'électrode de référence Ag/Ag^+ est réalisée avec un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent (2,4%) avec $NaNO_3$ comme solvant. Nous avons opéré à 375°C sous courant d'oxygène, dans une capsule de platine. En vue du calcul des concentrations en ions O^{2-} signalons qu'à cette température la densité du nitrate de sodium est égale à 1,864.

Nous avons utilisé la formule suivante :

$$d = 1,914 - 0,000\ 6719\ (t-300)$$

donnée dans le traité de PASCAL[26].

L'électrode Cu/CuO répondant réversiblement à la concentration en ions O^{2-} [27] dans le domaine utilisé, les potentiels observés devraient varier linéairement en fonction du logarithme de la concentration en ions O^{2-} conformément à l'équation de NERNST : l'oxyde de cuivre dissous est ionisé selon le schéma :

$$CuO \rightarrow Cu^{2+} + O^{2-}$$

Le potentiel de l'électrode est donné par l'équation :

$$E = E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln\left(Cu^{2+}\right)$$

S étant le produit de solubilité de CuO :

$$S = \left(Cu^{2+}\right)\left(O^{2-}\right)$$

nous obtenons l'expression suivante :

$$E = E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{S}{\left(O^{2-}\right)}$$

soit :

$$E = E'^{o} - \frac{RT}{2F} \ln \left(O^{2-}\right)$$

Dans nos conditions expérimentales, la pente de la droite théorique $E_{mv} = f(\ln(O^{2-}))$ devrait donc avoir la valeur 64,3.

Les premiers résultats obtenus par dosage acidimétrique sont effectués sur les produits de réaction mis en solution et débarrassés de MnO_2 par filtration montrent l'apparition d'une basicité forte que l'on peut attribuer aux ions O^{2-} formés initialement dans le nitrate fondu, et d'une basicité faible dont la nature est à préciser, c'est ce que traduit l'allure des courbes potentiométriques données figure 3.

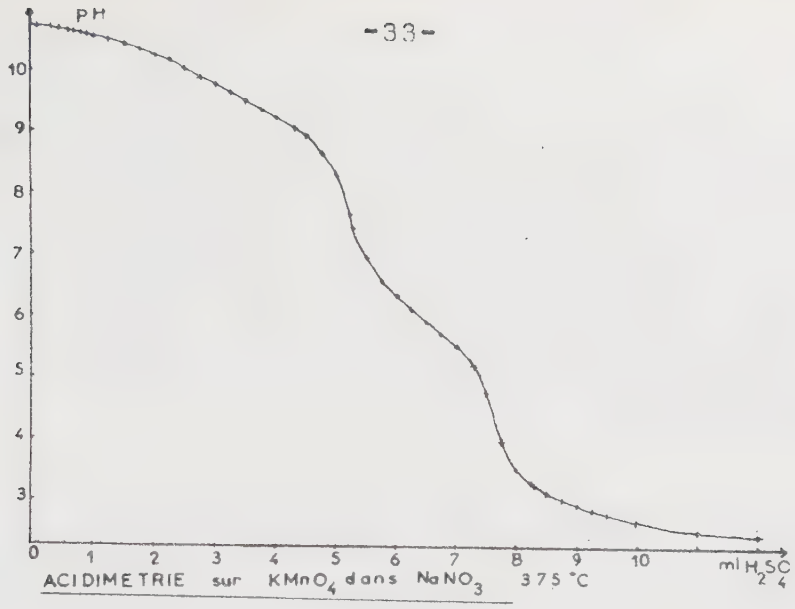


Figure 3

Le tableau III indique les résultats de trois expériences. Pour une concentration connue en $KMnO_4$, nous donnons le potentiel E obtenu à l'équilibre et la concentration en ions O^{2-} déduite du dosage acidimétrique (basicité forte)

Tableau III

$KMnO_4$ 375°C dans $NaNO_3$ - Electrode Cu/CuO

Concentration $KMnO_4$ par litre de solvant	Potentiel final	log x O^{2-}	O^{2-} * / mole $KMnO_4$	basicité faible ** / $KMnO_4$
0,1872	-432	-1,42354	0,2014	0,0895
0,3610	-414	-1,15902	0,192	0,0855
0,2658	-410	-1,59074	0,096	0,060

*: cette quantité est déduite de la basicité évaluée par potentiométrie.

**: exprime le nombre d'équivalents basiques.

Ces quelques valeurs E en fonction de la concentration en ions O^{2-} ne permettent pas de conclure valablement à une variation linéaire parfaite, mais il est important de constater que l'ordre de grandeur des potentiels (400-450 mv) laisse prévoir la présence d'un composé faiblement basique à identifier qui interfère plus ou moins sur la basicité forte évaluée par acidimétrie.

2.3.2.2. - Electrode de platine-platiné 375°C

Nous prenons cette fois une électrode à oxygène comme électrode indicatrice, mais nous gardons la même électrode de référence et la même température de travail 375°C, la solution est encore dans une capsule de platine.

Nous obtenons, selon la même technique que précédemment, la valeur du potentiel E en fonction de la concentration en ions O^{2-}.

Nous donnons dans le tableau IV quelques résultats obtenus sur ce système. L'acidimétrie sur le filtrat, obtenue après élimination de MnO_2, montre qu'il y a encore deux variations brutales de potentiel correspondant respectivement à une basicité forte et une basicité faible.

La présence de cette basicité faible doit à nouveau empêcher une bonne détermination des ions O^{2-} réellement libérés en cours de réaction dans le milieu de sel fondu. En effet, nous ne pouvons relier linéairement de façon valable la variation de E en fonction de la concentration en ions O^{2-} déduite du dosage acidimétrique. D'autre part, les résultats trouvés sont du même ordre de grandeur qu'avec l'électrode Cu-CuO. Aussi, nous avons envisagé d'augmenter la température pour essayer d'éliminer par décomposition le produit responsable de cette basicité faible.

Tableau IV

Etude de la décomposition de $KMnO_4$ dans $NaNO_3$ fondu
(Electrode platine 375°C)

Potentiel du solvant	Durée de la réaction	Concentration $KMnO_4$ en mole/l. de solvant	Potentiel à l'équilibre	log $x_{O^{2-}}$	base faible / $KMnO_4$	O^{2-} / mole $KMnO_4$
-200mv	2h50	0,2952	-384mv	-1,34371	0,0755	0,1535
-230mv	2h50	0,2281	-408mv	-1,48718	0,07628	0,1428
-222mv	2h25	0,2952	-438mv	-1,25236	0,07035	0,1894
	2h	0,4136	-480mv	-1,14194	0,07178	0,1743

2.3.2.3.-Electrode de platine platiné à 388°C.

Nous opérons toujours avec la même électrode de référence, dans un creuset de platine sous courant d'oxygène, mais à température un peu plus élevée : 388°C. Dans ces conditions, la densité du nitrate est égale à 1,855 et la pente de la droite théorique $E_{mv}=f(\log x_{O^{2-}})$ à 65,6.

A la suite de cette faible élévation de la température du milieu réactionnel, nous constatons par dosage acidimétrique du filtrat débarrassé du bioxyde de manganèse (identifié aux rayons X) qu'il n'y a plus de basicité faible, ce qui est confirmé par l'ordre de grandeur des potentiels observés. Aussi, le dosage permet d'évaluer de façon plus sûre la quantité d'ions O^{2-} libérés au cours de la réaction en milieu de nitrate fondu. Nous indiquons dans le tableau V une série de résultats ainsi obtenus.

La distribution des points expérimentaux E_{mv} en fonction de la concentration en ions O^{2-} est attribuable, cette fois, à une variation linéaire (figure 4). En appliquant la méthode des moindres carrés nous trouvons une pente de 68,8 mv. Cette valeur étant acceptable, nous avons déduit par extrapolation pour $\log x_{O^{2-}} = 0$, c'est-à-dire $x_{O^{2-}} = 1$, le potentiel standard $E^o=-734$ mv $\pm$ 15 mv de l'électrode à oxygène utilisée à 388°C dans du nitrate de sodium fondu en prenant l'électrode de référence indiquée ci-dessus.

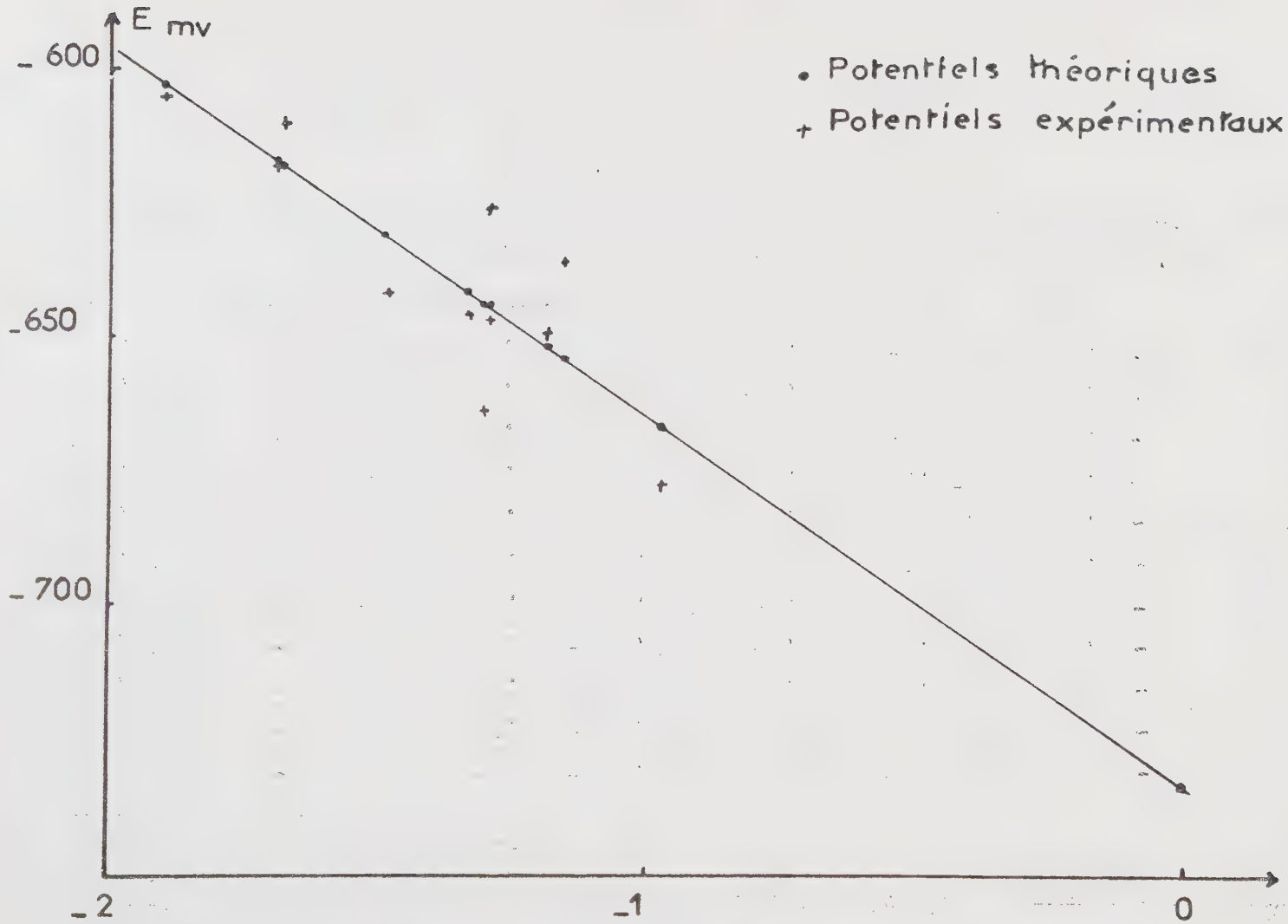
Tableau V

Etude de la décomposition de $KMnO_4$ dans $NaNO_3$ fondu (388°C)

Concentration en mole $KMnO_4$ par litre de solvant	Potentiel final expérimental mv	Potentiel* final théorique mv	Ecart absolu mv	log $x_{O^{2-}}$	$\frac{O^{2-}}{\text{mole } KMnO_4}$	$\frac{\text{mole } MnO_2}{\text{mole } KMnO_4}$
0,0933	-605	-603,204	-1,795	-1,90293	0,1308	-
0,1189	-610	-617,981	+7,981	-1,68825	0,1724	1,08
0,1469	-642	-631,775	-10,224	-1,48785	0,2213	0,93
0,1793	-618	-617,288	-0,711	-1,69832	0,1117	1,13
0,2058	-646	-642,253	-3,746	-1,33564	0,2243	1,11
0,2359	-647	-644,758	-2,241	-1,29924	0,2157	1,07
0,2936	-636	-654,885	+18,88	-1,15212	0,2399	1,13
0,3528	-626	-644,873	+18,87	-1,29757	0,1428	1,17
0,3250	-649	-652,331	+3,331	-1,18923	0,1989	1,03
0,4163	-664	-644,605	-19,394	-1,30146	0,1853	1,10
0,4710	-678	-667,042	-10,957	-0,97551	0,2247	1,05

*: les potentiels ont été déterminés à partir de la droite $E=f(\log x_{O^{2-}})$ après affinement des résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés.

Figure 4



Variation du potentiel en fonction de la concentration log x_{o2-}

$KMnO_4$ dans $NaNO_3$ 388 °C

Si les nouvelles conditions opératoires permettent d'obtenir des résultats plus sûrs dans l'évaluation de la quantité d'ions O^{2-} libérés, nous pouvons remarquer (tableau V) qu'elle ne correspond pas au schéma simple :

$$2\ KMnO_4 = 2\ MnO_2 + K_2O + \frac{3}{2}\ O_2$$

La quantité maximum d'ions O^{2-} apparue par décomposition du permanganate est de l'ordre de 0,2 ion/g O^{2-} pour une molécule de $KMnO_4$ initiale.

Nous discuterons ultérieurement du mécanisme réactionnel. Du point de vue étude du potentiel standard de l'électrode à oxygène, nous avons estimé la reproductibilité des mesures assez bonne pour aborder maintenant l'influence des cations alcalins apportés par les solvants utilisés sur ce potentiel standard.

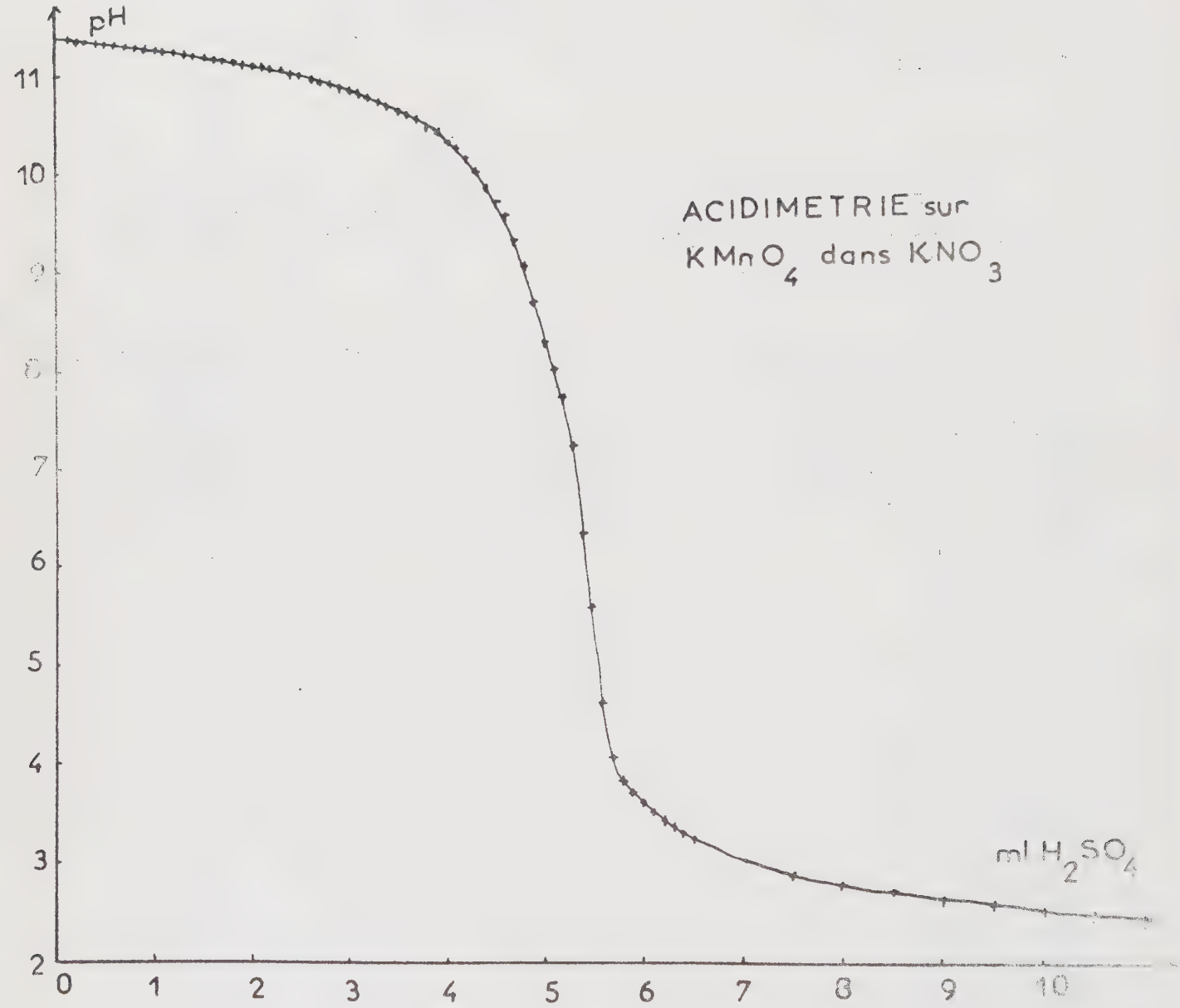

pH
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
ACIDIMETRIE sur
KMnO4 dans KNO3
ml H2SO4

Figure 5

2.3.3. Etude dans le solvant KNO_3.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :
-électrode indicatrice platine platiné avec courant d'oxygène,
-électrode de référence $Ag/AgNO_3$ à 2,4% de nitrate d'argent dans $NaNO_3$.
-le milieu réactionnel : solution de $KMnO_4$ dans KNO_3 contenue dans une capsule platine est étudiée directement à 388°C.

A cette température, la densité du solvant est donnée par la relation :

$$d = 2,116 - 7,29 \times 10^{-4} t \qquad (28)$$

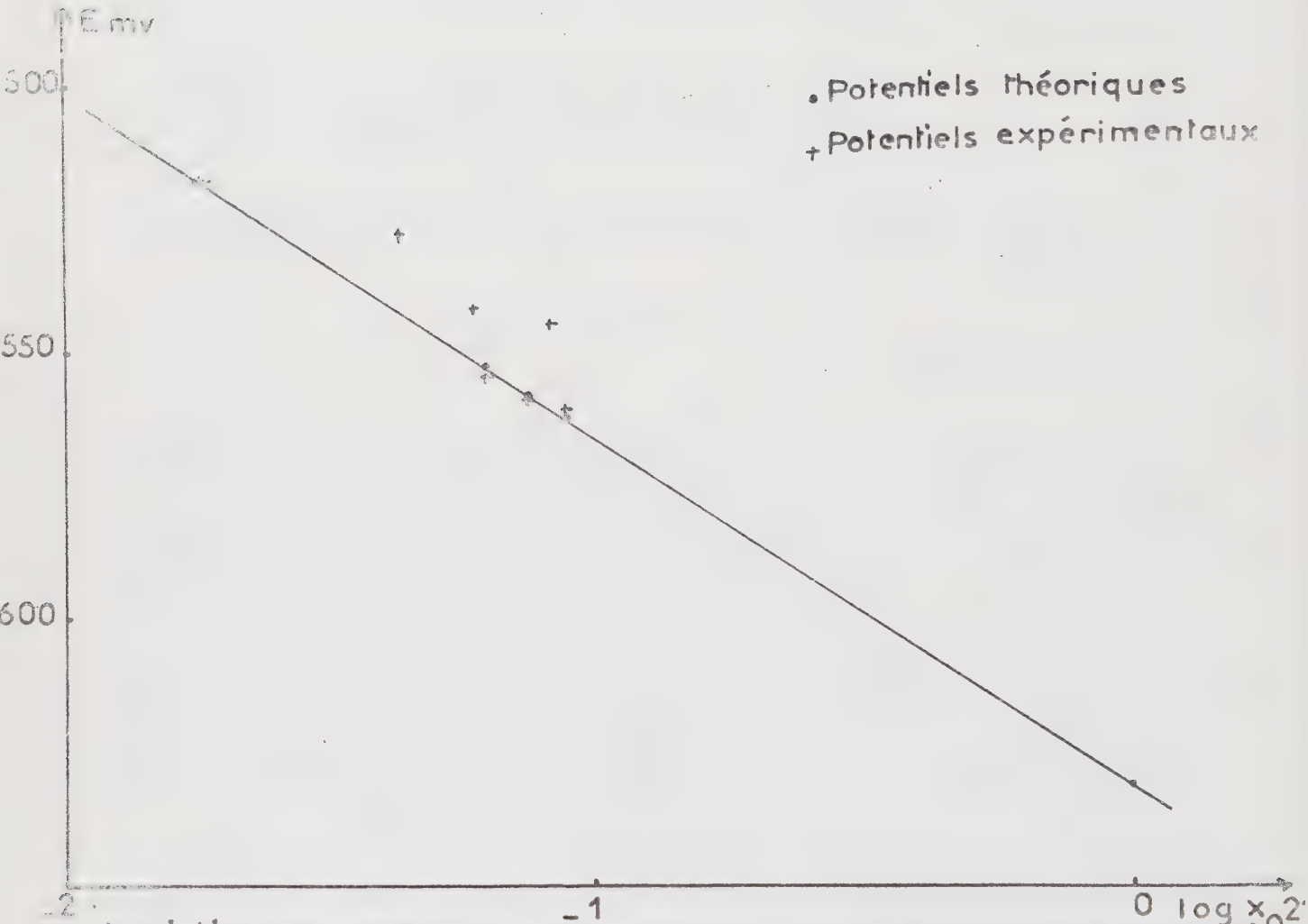
elle a pour valeur 1,834.

La quantité d'ions O^{2-} formés est évaluée comme précédemment par dosage acidimétrique de la solution aqueuse des produits de réaction débarrassés du précipité brun qui est encore du bioxyde de manganèse (identifié aux rayons X). Nous constatons, comme pour le solvant $NaNO_3$, à 388°C, qu'il n'y a qu'un seul saut potentiométrique dû à la présence de basicité forte (figure 5). Il semble donc logique de l'attribuer aux ions O^{2-} libérés initialement par décomposition de $KMnO_4$ et nous pouvons encore envisager une détermination assez précise.

Les principaux résultats sont consignés dans le tableau VI. Les potentiels expérimentaux traduisent une variation sensiblement linéaire en fonction du logarithme de la concentration en ions O^{2-} libérés (figure 6). En appliquant la méthode des moindres carrés, nous trouvons que cette distribution correspond à une droite de pente 65,6 au lieu de 64,7 théorique. Ces résultats nous ont permis d'obtenir par extrapolation pour $x_{O^{2-}} = 1$:

le potentiel standard $E^o = -631 mv \pm 10$ mv

pour l'électrode à oxygène dans le nitrate de potassium fondu à 388°C.



Variation du potentiel en fonction de la concentration en ions O^{2-}

$KMnO_4$ dans KNO_3 388°C

Figure 6

Remarquons que nous avons utilisé une électrode de référence Ag/Ag^+ pour laquelle le solvant est du nitrate de sodium. Nous pouvons vérifier très facilement que, par rapport à la solution de nitrate de potassium étudiée, il y a une différence de jonction très importante comparée à celle d'une électrode de référence Ag/Ag^+ constituée par une solution de $AgNO_3$ à même concentration 2,4% mais dans KNO_3.

A 388°C, on trouve une différence de potentiel de 118 mv entre ces 2 électrodes de référence plongeant dans du nitrate de potassium fondu. L'électrode Ag/Ag^+, KNO_3 étant positive, on obtient pour l'électrode à oxygène, à 388°C, comparée à cette électrode de référence, un potentiel standard E_o de :
-631-118 = -749 mv;

$$E_o = -749 \text{ mv} \pm 10 \text{ mv}$$

Les résultats donnés dans le tableau VI montrent que la quantité d'ions O^{2-} libérés au cours de la décomposition de $KMnO_4$ dans le nitrate de potassium à 388°C est du même ordre que dans le nitrate de sodium à cette même température, donc bien inférieure à celle correspondant au schéma :

$$2\ KMnO_4 = 2\ MnO_2 + K_2O + \frac{3}{2}\ O_2$$

Tableau VI

Etude de la décomposition de $KMnO_4$ dans KNO_3 fondu (388°C)

Concentration en mole $KMnO_4$ par litre de solvant	Potentiel final b expérimental	Potentiel final a théorique *	Ecart absolu a - b	log $x_{O^{2-}}$	$\frac{O^{2-}}{\text{mole } KMnO_4 \text{ par litre}}$	$\frac{\text{mole } MnO_2}{\text{mole } KMnO_4}$
0,2947	-555	-553,2	-1,793	-1,20412	0,2120	0,490
0,11635	-518	-518,44	-0,444	-1,74160	0,1558	0,903
0,40673	-561	-562,88	+1,887	-1,05443	0,2169	0,915
0,3196	-559	-558,46	-0,538	-1,12286	0,2357	0,77
0,1741	-528			-1,36613	0,2472	0,94
0,3719	-545			-1,08582	0,2206	0,83
0,2449	-542	.....	.....	-1,22417	0,2436	0,911

* : potentiels obtenus après affinement par la méthode des moindres carrés.

2.3.4 - Etude dans l'eutectique KNO_3-$NaNO_3$.

Reprécisons les conditions expérimentales adoptées :
-électrode indicatrice platine platiné avec courant d'oxygène,
-électrode de référence Ag/Ag^+, Ag^+ étant introduit sous forme $AgNO_3$ à concentration de 2,4% dans $NaNO_3$.

La solution de $KMnO_4$ dans l'eutectique KNO_3-$NaNO_3$, mole à mole, à 388°C est contenue dans un creuset de platine.
A 388°C, la densité du solvant est donnée par la relation :

$$d=1,832\left(1-0,000408(t-400)\right) \qquad (29)$$

elle est égale à 1,840.

La quantité d'ions O^{2-} libérés au cours de la décomposition thermique de $KMnO_4$ peut encore être déduite du dosage acidimétrique effectué sur la solution aqueuse obtenue à partir du milieu réactionnel et débarrassé du bioxyde de manganèse formé. En effet, nous n'avons encore qu'un seul saut de potentiel correspondant à une basicité forte (figure 7). Les principaux résultats potentiel E en fonction de la concentration en ions O^{2-} ainsi trouvée sont donnés dans le tableau VII.

La distribution linéaire est moins bien vérifiée bien que la méthode des moindres carrés permette le calcul d'une pente de 66,4 au lieu de 65,6 en théorie.

En effet, les mesures sont plus dispersées et donc moins bonnes que dans les deux cas précédents (figure 8). Par extrapolation de la droite obtenue, par affinement de nos résultats, nous trouvons pour $\log x_{O^{2-}} = 0$ une valeur :

$$E_o = -781 \text{ mv} \pm 10 \text{ mv}$$

Si les mesures de potentiel sont effectuées par rapport à une électrode de référence Ag/Ag^+, KNO_3-$NaNO_3$ avec une concentration de nitrate d'argent de 2,4%, nous n'avons cette fois

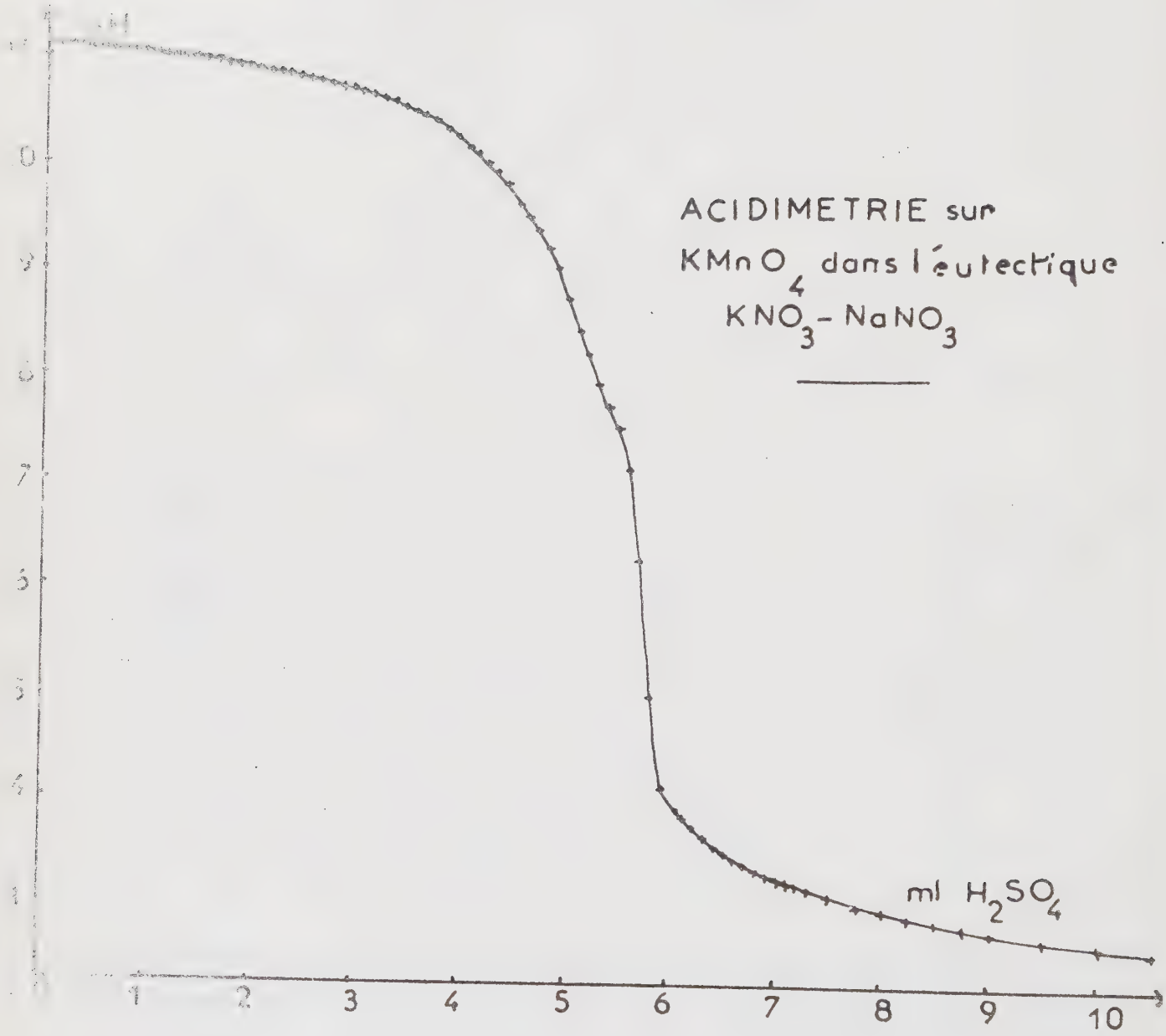
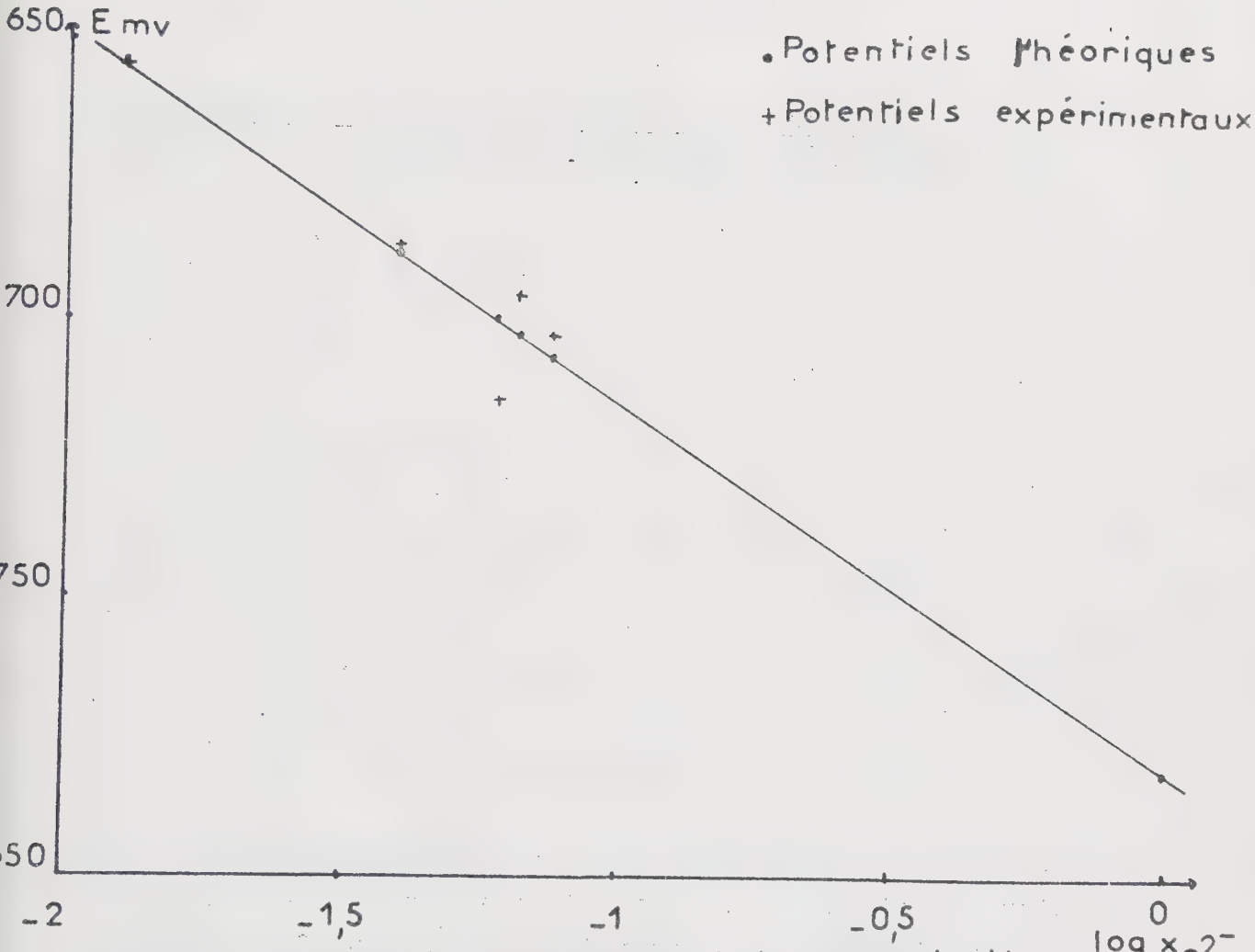

ACIDIMETRIE sur
KMnO4 dans l'eutectique
KNO3 - NaNO3
ml H2SO4
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Figure 7



Variation du potentiel en fonction de la concentration $KMnO_4$ dans l'eutectique $KNO_3 - NaNO_3$

Figure 8

qu'une différence de 10 mv. Nous remarquons que les taux de O^{2-} obtenus sont toujours du même ordre que dans les deux solvants précédents. Le mécanisme de décomposition doit donc rester le même.

2.3.5 - Détermination directe des ions O^{2-} provenant de la décomposition du permanganate de potassium dans les nitrates alcalins fondus.

Nous venons de voir qu'en travaillant à 388°C, la solution aqueuse des produits de réaction ne laisse apparaître qu'une basicité forte provenant de la décomposition du permanganate de potassium dans le nitrate fondu.

Pour vérifier si cette basicité n'a pas été modifiée par l'opération de mise en solution dans l'eau, nous nous sommes proposés de l'évaluer directement dans le milieu réactionnel en suivant potentiométriquement sa neutralisation par un accepteur d'ions O^{2-}. Dans ce but, nous avons utilisé du trimétaphosphate $(NaPO_3)_3$ comme accepteur d'ions O^{2-}. La réaction de neutralisation peut se schématiser de la manière suivante :

$$PO_3^- + O^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-}$$

Quel que soit le solvant ($NaNO_3$ - KNO_3 ou eutectique), elle donne lieu au voisinage du point d'équivalence à un saut de potentiel suffisamment important (figure 9) pour être employée pour un dosage précis.

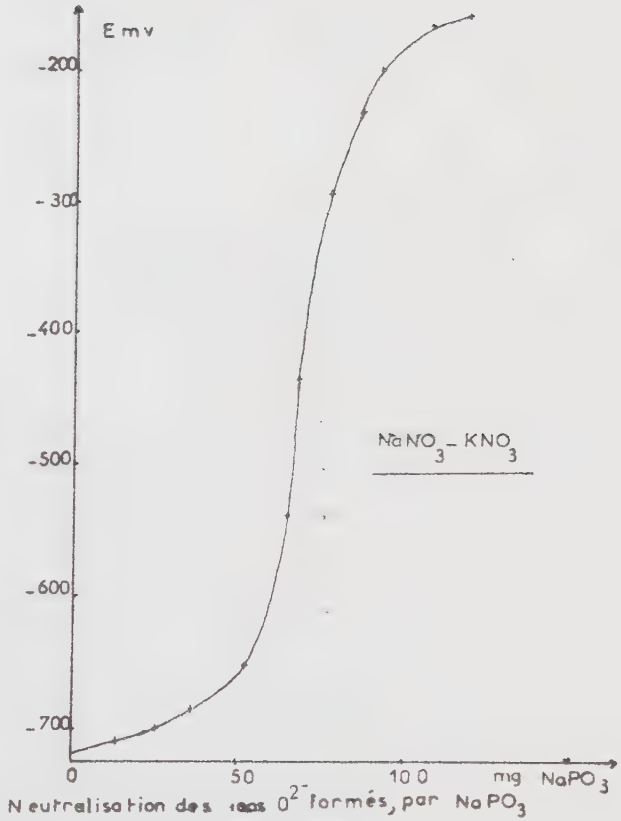
A partir de la quantité de $(NaPO_3)_3$ consommée pour atteindre le point d'équivalence, nous en déduisons la quantité d'ions O^{2-} qui s'étaient formés par décomposition de $KMnO_4$. Nous comparons alors le potentiel E que devrait prendre l'électrode à oxygène pour cette concentration en O^{2-} trouvée avec le potentiel E' de l'électrode avant neutralisation.

Tableau VII

Etude de la décomposition de $KMnO_4$ dans l'eutectique KNO_3 - $NaNO_3$ (388°C)

Concentration mole $KMnO_4$ par litre de solvant	Potentiel final b expérimental mv	Potentiel* final a théorique en mv	Ecart absolu a - b en mv	log x O^{2-}	$\frac{O^{2-}}{\text{mole } KMnO_4/l.}$	$\frac{\text{mole } MnO_2}{\text{mole } KMnO_4}$
0,2348	-686	-687,76	+1,760	-1,40682	0,1669	1,10
0,3504	-714	-699,75	+14,246	-1,22629	0,1694	1,06
0,1195	-654	-654,63	-0,6322	-1,9055	0,1040	1,15
0,2942	-695	-702,23	+7,237	-1,1889	0,2199	1,03
0,3493	-702	-706,61	+4,615	-1,1230	0,1983	0,97

*: Potentiels obtenus après affinement des résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés.


E mv
-200
-300
-400
-500
-600
-700
0
50
100
mg NaPO3
NaNO3 - KNO3
Neutralisation des ions O2- formés, par NaPO3

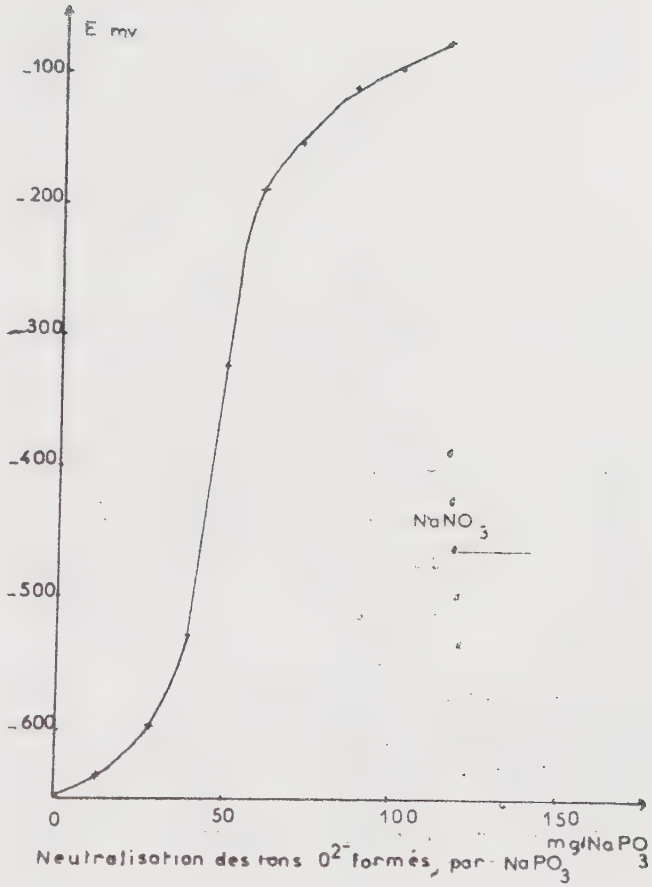
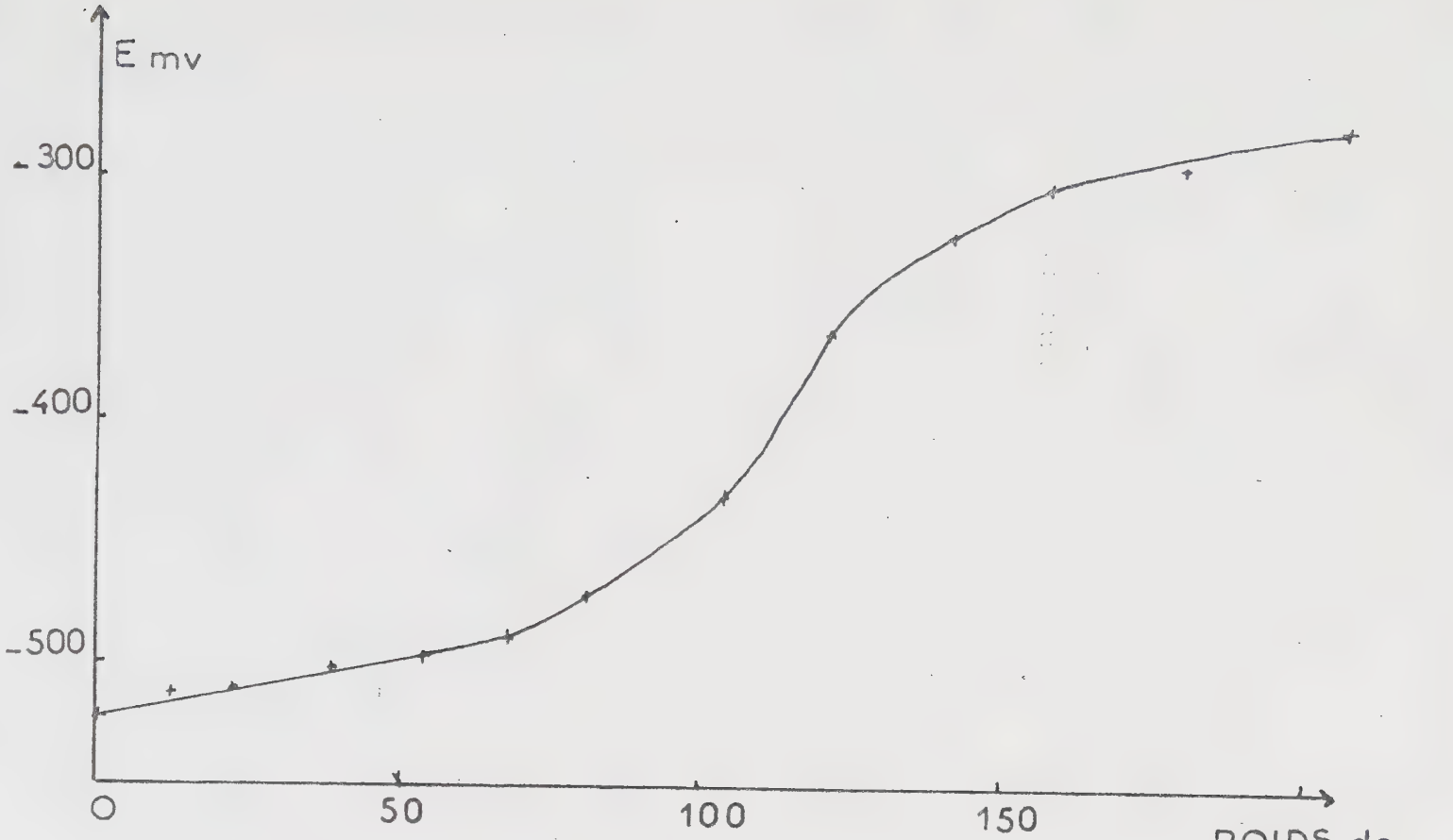

E mv
-100
-200
-300
-400
-500
-600
0
50
100
150
mg NaPO3
NaNO3
Neutralisation des ions O2- formés, par NaPO3

Figure 9



Neutralisation des ions O^{2-} formés, par $NaPO_3$ dans KNO_3

Figure 9'

Le potentiel E se déduit des droites $E=f(\log x_{O^{2-}})$ que nous avons déterminées précédemment.

Nos résultats sont donnés dans le tableau VIII. De l'examen de ces valeurs, nous concluons qu'il existe un bon accord entre les potentiels lus et les potentiels retrouvés sur la droite d'étalonnage. Nous pouvons donc considérer que l'équation de NERNST peut s'appliquer au cas de la réaction de décomposition du permanganate en ions O^{2-} et que les valeurs de nos potentiels standards sont acceptables.

En opérant à température suffisamment élevée, la réaction de décomposition du permanganate dans les nitrates alcalins fondus est susceptible de donner des quantités connues d'ions O^{2-} et permet la détermination du potentiel standard de l'électrode à oxygène.

Conclusion.

Dans la suite de notre travail, nous utiliserons les valeurs du potentiel standard de l'électrode à oxygène déterminées au moyen de la réaction de décomposition du $KMnO_4$ dans les nitrates alcalins fondus considérés.

388°C	Solvant $NaNO_3$	$E_o = -734 \pm 15$ mv
	KNO_3	$E_o = -749 \pm 10$ mv
	$NaNO_3$-KNO_3	$E_o = -781 \pm 10$ mv

Tableau VIII

Neutralisation par $NaPO_3$ des ions O^{2-} formés au cours de la décomposition de $KMnO_4$ dans les trois solvants

Solvant	mmole $NaPO_3$ consommée	m équiv. O^{2-} par litre de solvant	mmole $KMnO_4$	mole $NaPO_3$ / mole $KMnO_4$	E	E'	E neutralisation
$NaNO_3$	0,4607	42,835	2,625	0,1755	-640	-648	-380
KNO_3	1,11764	102,469	3,164	0,3531	-568	-522	-390
KNO_3 + $NaNO_3$	0,666	61,275	3,836	0,1736	-700	-718	-437,5
	0,4313	39,674	2,581	0,1670	-687	-686	-402,5

2.3.6 -Discussion sur le schéma réactionnel de décomposition du permanganate de potassium dans les nitrates alcalins fondus.

Nous avons vu précédemment que dans la réalité, le schéma de décomposition de $KMnO_4$ est certainement plus complexe que ne le laisse prévoir le schéma suivant, proposé initialement :

$$2\ KMnO_4 \rightarrow K_2O + 2\ MnO_2 + \frac{3}{2}\ O_2 \qquad (1)$$

En effet, particulièrement au-dessous de 388°C, le dosage acidimétrique effectué sur les produits de la réaction en solution aqueuse dont MnO_2 a été éliminé par filtration montrait non seulement l'existence d'une basicité forte correspondant aux ions O^{2-} formés en quantité plus faible que ne le laisse prévoir le schéma (1) mais aussi une basicité faible.

En outre, dans le cas du nitrate de potassium, le bain fondu était alors coloré en vert intense, nous avons émis l'hypothèse de la présence de manganate ou d'hypomanganate.

Pour interpréter ces observations, nous disposions des travaux de Hermann LUX et Robert FREY [30] et particulièrement ceux de Ruth M. BENNETT et Owen G. HOLMES [25] qui avaient résumé la chimie du manganèse à 260°C dans $NaNO_3$-KNO_3 de la manière schématique ci-dessous.

$$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2 \underset{\leftarrow}{\overset{O^{2-}}{\rightarrow}} MnO_4^{2-} \leftarrow MnO_4^{-}$$

$$MnO_4^{2-} \xrightarrow{OH^-} MnO_4^{3-}$$

Ils avaient abouti à la conclusion que dans l'eutectique $NaNO_3$-KNO_3 fondu à 260°C, l'ion permanganate se décomposait lentement jusqu'à MnO_2 et O_2, cependant l'ion manganate existait comme intermédiaire qui durait plusieurs minutes et NO_3^-, l'ion

nitrate pouvait alors agir dans différentes transformations. Il y aurait apparition d'ions péroxydes qui, présents en excès sur la concentration de MnO_4^{2-} dans le milieu fondu, empêcheraient une décomposition ultérieure en MnO_2.

Etude dans le solvant $NaNO_3$.

La solution aqueuse débarrassée de MnO_2 était incolore et à 375°C lorsqu'on effectuait une filtration sur le milieu fondu lui-même, le filtrat était lui aussi incolore. Nous devons exclure la présence d'oxyanions dérivés du manganèse tels que les hypomanganates et les manganates respectivement bleus et verts.

Les manganites ne peuvent se former à la température considérée (31) ; MnO_2 semble donc le seul dérivé possible du manganèse pouvant intervenir.

Nous nous contenterons d'exprimer l'hypothèse de la formation d'oxyanions dérivés de l'azote pour expliquer la présence de basicité faible à 375°C qui disparaît à 388°C.

Etude dans le solvant KNO_3.

Le milieu réactionnel, après coulée se présente sous forme d'une masse solide vert foncé. Au cours du dosage acidimétrique que nous avons effectué sur la solution aqueuse du milieu réactionnel débarrassé de MnO_2 par filtration, nous avons observé un léger précipité de MnO_2 résultant de la faible hydrolyse d'un des composés formés.

Nous pensons qu'il se forme du manganate ; en effet, lorsque nous avons opéré une filtration du bain fondu à 388°C, nous avons obtenu un liquide vert intense, de la couleur du manganate.

De plus BENNETT et HOLMES[25] précisent que l'addition de pastilles de soude à l'ion manganate dans le nitrate fondu produit un changement rapide de la coloration du vert au bleu, ce que nous avons pu observer.

Conclusion.

Nous avons essayé d'avancer plusieurs schémas rendant compte de l'apparition de formes intermédiaires, en fait aucun ne donne satisfaction pour justifier l'apparition de l'ordre de 0,2 O^{2-} par molécule de permanganate décomposée au lieu de 0,5 comme le laisserait prévoir le schéma simple (1).

Aussi, ne disposant pas d'un temps suffisant, nous n'avons pas poursuivi l'étude du mécanisme réactionnel conduisant à la décomposition du permanganate dans nos conditions.

Malgré un schéma de décomposition complexe à 388°, cette réaction permet de libérer une quantité connue d'ions O^{2-} dans le nitrate alcalin fondu et de réaliser notre premier but qui est de déterminer le potentiel standard des électrodes indicatrices d'ions O^{2-} : électrode à oxygène et électrode Cu/CuO.

CHAPITRE III

Neutralisation acide-base dans les nitrates alcalins fondus

A/ COMPLEXES O^{2-}

I- *Etude des dérivés du tungstène dans KNO_3 fondu.*

Notre but est d'étudier le comportement acide-base de différents phosphates plus ou moins condensés vis à vis de dérivés du tungstène VI en milieu de nitrates alcalins fondus.

Dans un travail antérieur effectué au laboratoire[1], ce type de réaction a été examiné vis à vis des dérivés du molybdène VI.

Nous savons déjà que :

-le trimétaphosphate $(NaPO_3)_3$ a un comportement acide,
-le pyrophosphate $Na_4P_2O_7$ a un caractère amphotère,
-l'orthophosphate trisodique Na_3PO_4 un caractère basique.

Dans ce travail, ces réactifs ont été étudiés en présence des dérivés du tungstène suivants :

-anhydride tungstique WO_3
-pyrotungstate de sodium $Na_2W_2O_7$
-orthotungstate de sodium Na_2WO_4

Avant de suivre le type de réaction phosphates / dérivés du tungstène VI, nous avons déterminé la constante d'acidité de l'anhydride tungstique et du pyrotungstate de sodium d'une part et des "méta" et pyrophosphates d'autre part en utilisant nos résultats exposés au chapitre II.

En effet, SHAMS EL DIN[32] avait déjà suivi la neutralisation par le péroxyde de sodium de ces réactifs dans le nitrate de potassium fondu à 350°C. Mais nos expériences sont réalisées dans un domaine de température plus élevée, 388°C. C'est la température à laquelle nous avons pu évaluer le potentiel standard de l'électrode à oxygène en utilisant la réaction de décomposition du permanganate de potassium.

Conditions expérimentales.

Notre solvant était du nitrate de potassium préfondu pour éliminer les faibles traces d'humidité. La base employée de manière usuelle était le péroxyde de sodium Na_2O_2 dans le cas de déterminations de constantes d'acidité de l'anhydride tungstique et du pyrotungstate.

Les équilibres sont lents à s'établir et la lecture de potentiel ne pouvait être effectuée souvent que plusieurs heures après l'addition de réactif.

L'inconvénient majeur que nous avons rencontré était la mauvaise solubilité de l'anhydride tungstique dans le nitrate fondu.

L'anhydride tungstique utilisé était un produit Prolabo ; nous le laissions une heure ou deux à l'étuve, à 110°C, avant de l'ajouter au nitrate de potassium fondu.

Le pyrotungstate de sodium $Na_2W_2O_7$ était préparé par mise en fusion, à 740°C, d'un mélange mole à mole de Na_2WO_4 et WO_3 anhydres [33] et [34] dans une capsule de platine introduite dans un four à moufle.

Le produit de réaction est refroidi lentement après solidification il se présente sous forme de poudre blanche. Le produit a été identifié par son diagramme de rayons X.

Le trimétaphosphate a été obtenu selon la méthode de JONES[35].

Le pyrophosphate anhydre résulte de la déshydratation du pyrophosphate décahydrate Prolabo.

Enfin, pour disposer d'orthophosphate trisodique anhydre, nous avons réalisé la réaction en phase solide à 600°C :

$$Na_4P_2O_7 + Na_2CO_3 \quad 2Na_3PO_4 + CO_2\uparrow$$

jusqu'à poids constant du milieu réactionnel. La perte de poids correspond à la perte théorique en gaz carbonique[35].

1 - Neutralisation de l'anhydride tungstique par le péroxyde de sodium.

1.1 - Etude de la réaction.

Na_2O_2 est une base d'après la définition de LUX, c'est à dire un donneur d'ions O^{2-}, alors que WO_3 est un acide, il va se comporter comme un accepteur d'ions O^{2-}. Nous pouvons donc suivre potentiométriquement la neutralisation de l'acide WO_3 par la base Na_2O_2 en utilisant l'électrode à oxygène comme électrode indicatrice. Sa variation de potentiel, en fonction de l'addition de bioxyde de sodium à une solution de WO_3 dans le nitrate de potassium fondu à 388°C est traduite par la courbe potentiométrique:(figure 10) neutralisation de WO_3 par Na_2O_2.

Nous n'enregistrons qu'un seul saut de potentiel conformément à ce qui avait été décrit par SHAMS EL DIN à 350°C[32]. Cette brusque variation par rapport à notre électrode de référence Ag/Ag^+ indique que l'on passe d'un milieu relativement acide à un milieu fortement alcalin. En général, elle ne se produit pas pour un rapport stoechiométrique simple (moles Na_2O_2/moles WO_3), il est de l'ordre de 0,8 (tableau IX a). Mais en effectuant l'addition de l'anhydride tungstique à une solution de péroxyde de sodium dans le nitrate fondu, même gêné par la mauvaise solubilité de WO_3 pour l'obtention des équilibres, nous arrivons au point d'équivalence pour un rapport Na_2O_2/WO_3 plus proche de l'unité (tableau IX b).

Il semble donc que dans le sens acide + base, l'anhydride tungstique soit suffisamment acide pour être partiellement attaqué par le solvant nitrate qui est légèrement basique, d'où la consommation inférieure en Na_2O_2 pour neutraliser une mole de WO_3.

Tableau IX a

Neutralisation de l'anhydride tungstique

A - Neutralisation de WO_3 par Na_2O_2 : $WO_3 + Na_2O_2 \rightarrow Na_2WO_4 + \frac{1}{2} O_2$

Moles WO_3 utilisées= moles Na_2O_2 théoriques	Moles Na_2O_2 pratiques	Moles Na_2O_2 pratiques / Moles Na_2O_2 théoriques	W / Na_2O_2
0,6896	0,551	0,800	1,251

B - Neutralisation de Na_2O_2 par WO_3

Moles Na_2O_2 utilisées= moles WO_3 théoriques	Moles WO_3 pratiques	WO_3 pratique / WO_3 théorique	W / Na_2O_2	Na_2O_2 th. / W pratique
1,682	1,452	0,862	0,862	1,15

Nous donnons, figure 11, la courbe de dérivé de potentiel d'une électrode àoxygène plongée dans une solution de WO_3 dans le nitrate de potassium fondu. Cette dérivé est relativement faible. Aussi, nous admettons que la réaction mise en jeu au cours de la neutralisation de WO_3 par Na_2O_2 peut se formuler par l'équation réactionnelle :

$$WO_3 + O_2^- \rightleftarrows WO_4^{2-}$$

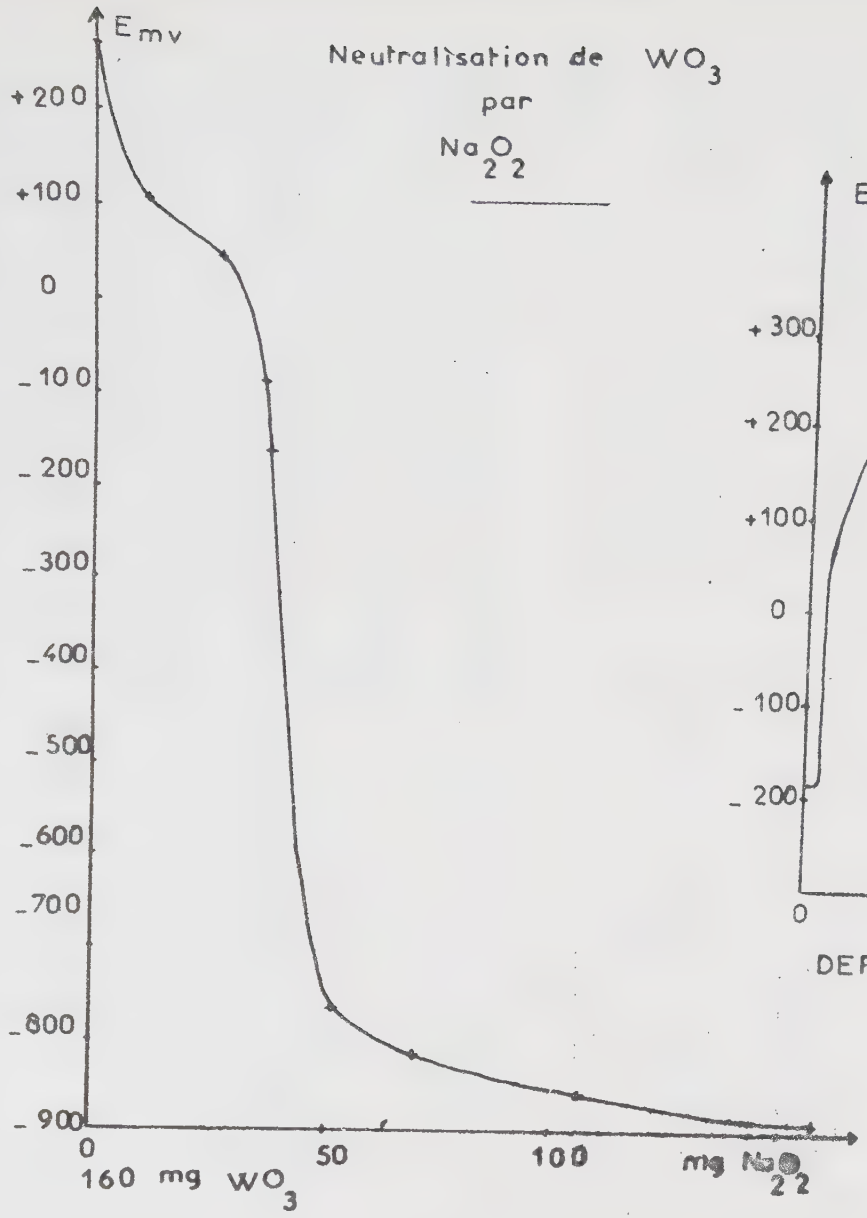


Figure 10

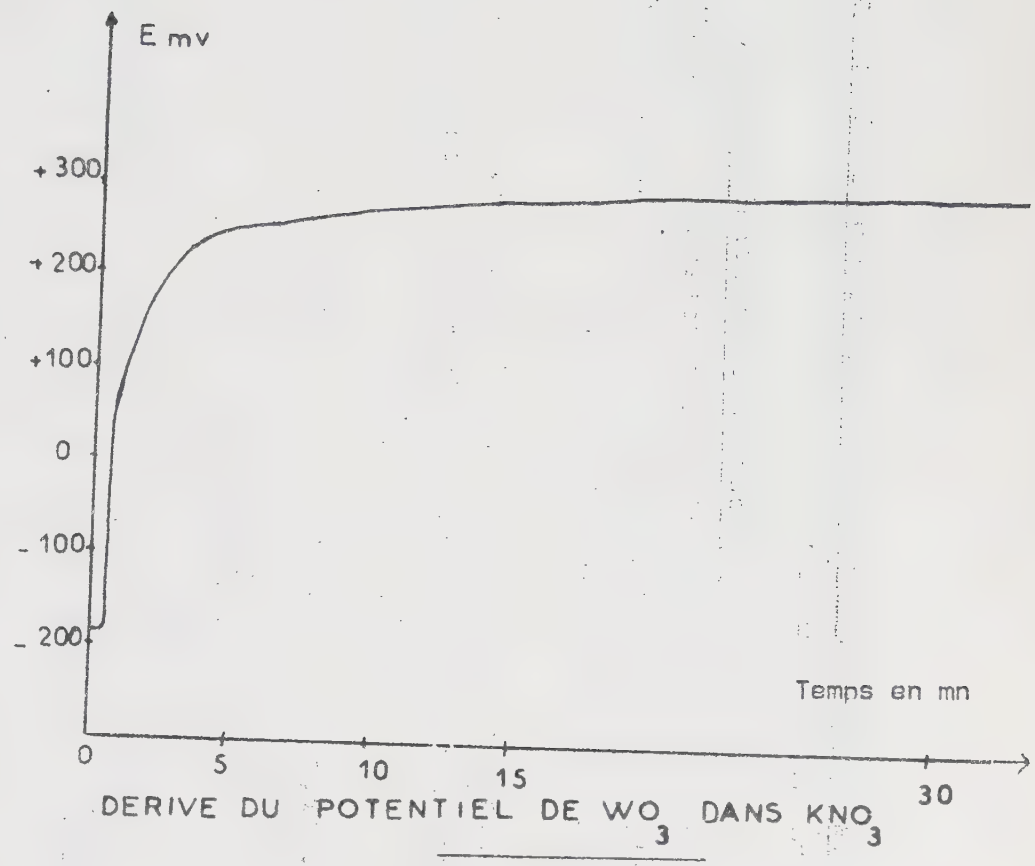


Figure 11

1.2 - Calcul de la constante d'équilibre de la réaction $WO_3 + O^{2-} \rightleftarrows WO_4^{2-}$.

1.2.1 - A partir des courbes de neutralisation.

Nous allons utiliser les résultats obtenus en suivant le potentiel de l'électrode indicatrice d'ions O^{2-} au cours de l'addition de Na_2O_2 à une solution de WO_3.

Chaque point traduisant un état d'équilibre, en se basant sur la réaction de neutralisation précédemment établie :

$$WO_3 + O^{2-} \rightleftarrows WO_4^{2-}$$

si K est la constante d'équilibre correspondante, la relation

$$K = \frac{(WO_4^{2-})}{(WO_3)\ (O^{2-})}$$

sera vérifiée pour tous les points de la courbe potentiométrique (figure 10).

Nous choisissons des taux de réaction simples de 25%, 50%, 75% pour lesquels nous avons respectivement :

$$x = \frac{(WO_4^{2-})}{(WO_3)} \text{ égal à } 0{,}25 \ ; \ 0{,}50 \ ; \ 0{,}75$$

il en résulte une relation simple entre K, (O^{2-}) et x :

$$K = \frac{x}{(O^{2-})}$$

où (O^{2-}) peut être évalué d'après le potentiel correspondant de l'électrode à oxygène :

$$E = E'_o + \frac{RT}{2F}\ p\ O^{2-} \qquad \text{(chapitre II)}$$

soit :

$$-\log (O^{2-}) = (E - E'_o)\ \frac{2F}{RT}$$

E'_o étant le potentiel standard de l'électrode à oxygène que nous avons déterminé précédemment.

Nous donnons dans le tableau Xa les valeurs de K ainsi obtenues.

Nous avions signalé que dans le sens acide+base les conditions expérimentales nous conduisent à observer un point d'équivalence correspondant à une consommation en ions O^{2-} inférieure à 1 O^{2-} pour une molécule WO_3. La différence est supposée être apportée par le solvant lui-même.

Aussi, pour évaluer le taux de réaction k, nous avons considéré que le point d'équivalence expérimental correspondait à 100% de neutralisation.

1.2.2. - A partir de mélanges connus WO_3 + Na_2O_2.

Pour améliorer la précision dans la détermination de la constante, nous avons pensé à effectuer des mélanges d'anhydride tungstique et de péroxyde de sodium tels que 25%, 50% ou 75% de WO_3 soit neutralisé par Na_2O_2 introduit dans le mélange. Il suffit alors de déterminer le potentiel à l'équilibre du mélange introduit dans KNO_3 fondu pour avoir la possibilité de calculer les constantes K. Les résultats sont donnés dans le tableau Xb.

Nous nous sommes heurtés à nouveau aux difficultés expérimentales de solubilisation de l'anhydride tungstique.

Ceci se traduit par des potentiels d'équilibre très longs à établir d'où des causes d'erreurs possibles. L'intervention éventuelle du solvant dans la réaction de neutralisation de l'anhydride tungstique n'est donc à priori pas mieux évitée que précédemment.

Tableau Xa

Détermination de la constante d'équilibre du couple WO_3/WO_4^{2-}

Molarité initiale WO_3 mole g/l	Taux de neutralisation en %	Potentiel de l'électrode à O^2 (mv)	(O^{2-}) mole/l.	$K=\frac{(WO_4^{2-})}{(WO_3)(O^{2-})}$
$2,528 \times 10^{-2}$	25	+112	$7,369 \times 10^{-14}$	$0,452 \times 10^{13}$
	50	+62,5	$4,262 \times 10^{-13}$	$0,235 \times 10^{13}$
	75	-22,25	$8,346 \times 10^{-12}$	$0,359 \times 10^{12}$
$2,393 \times 10^{-2}$	25	+205,5	$2,816 \times 10^{-15}$	$11,8 \times 10^{13}$
	50	+152,5	$1,810 \times 10^{-14}$	$5,525 \times 10^{13}$
	75	+110	$8,045 \times 10^{-14}$	$3,729 \times 10^{13}$

Tableau Xb

Molarité initiale WO_3 mole g/l	Neutralisation en %	Potentiel de l'électrode à O_2 (mv)	(O^{2-}) mole/l.	$K=\frac{(WO_4^{2-})}{(WO_3)(O^{2-})}$
$3,66 \times 10^{-2}$	51,07	+170	$9,79 \times 10^{-15}$	$1,066 \times 10^{14}$
$3,674 \times 10^{-2}$	46,176	+197	$3,79 \times 10^{-15}$	$2,26 \times 10^{14}$

En comparant les moyennes des résultats obtenus par ces deux procédés :

$$3,627 \times 10^{13} \quad ; \quad 1,66 \times 10^{14}$$

nous pouvons finalement adopter la moyenne de ces 2 valeurs comme constante d'équilibre :

$$K_{388} = 1.10^{14}$$

SHAMS EL DIN [32] avait trouvé à 350°C :

$$K_{350} = 9,5 \times 10^{13}$$

2 - Etude de la neutralisation du pyrotungstate de sodium par le péroxyde de sodium.

2.1 - Etude de la réaction.

L'anion pyrotungstate $W_2O_7^{2-}$ est un accepteur d'ion O^{2-} ; nous avons également suivi par potentiométrie sa neutralisation par addition de péroxyde de sodium au milieu de nitrate alcalin fondu.

La variation du potentiel de l'électrode à oxygène indicatrice d'ions O^{2-} en fonction de l'addition de Na_2O_2 ne donne lieu qu'à un seul saut de potentiel. Le rapport mole $Na_2W_2O_7$/mole Na_2O_2 consommée, au point d'équivalence, est voisin de 1. En fait, il est toujours supérieur à 1 et peut atteindre 1,15 Aussi nous pensons que la réaction de neutralisation correspond bien au schéma :

$$W_2O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftarrows 2\ WO_4^{2-}$$

Nous attribuons les écarts expérimentaux avec la stoechiométrie relative à ce schéma à la mauvaise solubilité du pyrotungstate. Notons également que, comme dans le cas de la neutralisation de la solution d'anhydride tungstique, les équilibres sont très longs à s'établir.

2.2 - Calcul de la constante d'acidité du pyrotungstate.

Nous allons pouvoir effectuer le calcul à partir de la courbe de neutralisation (figure 12) correspondant à la réaction $W_2O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftarrows 2\ WO_4^{2-}$. Soit K_2 la constante d'équilibre ou constante d'acidité de l'ion pyrotungstate. On a :

$$K_2 = \frac{(WO_4^{2-})^2}{(W_2O_7^{2-})(O^{2-})}$$

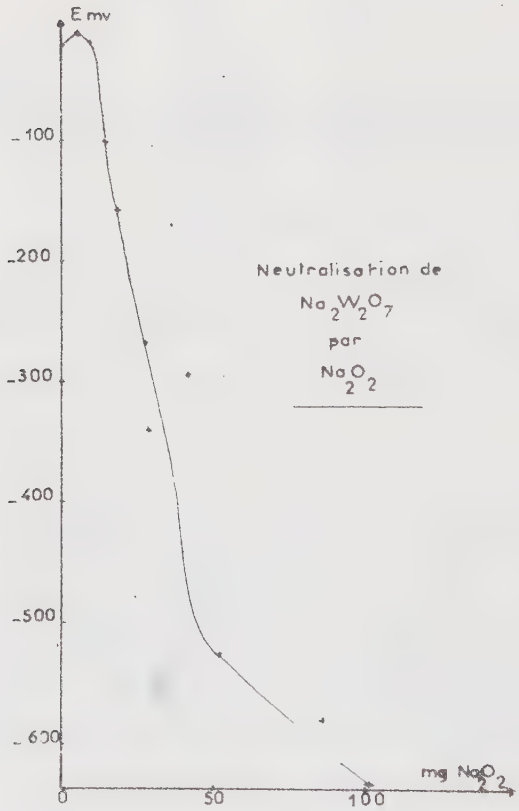


Figure 12

Neutralisation de $Na_2W_2O_7$ par Na_2O_2

Nous avons pris les potentiels correspondants aux taux de neutralisation simples 50% et 75% pour une concentration initiale C_o en pyrotungstate évaluée en tenant compte de la densité du solvant (28).

Pour le premier cas, nous avons :

$$(WO_4^{2-}) = 2(W_2O_7^{2-}) \quad \text{avec} \quad (W_2O_7^{2-}) = \frac{C_o}{2}$$

$$\text{d'où : } K_2 = \frac{2\ C_o}{(O^{2-})}$$

et pour le deuxième cas :

$$(WO_4^{2-}) = 6(W_2O_7^{2-}) \quad \text{avec} \quad (W_2O_7^{2-}) = \frac{C_o}{4}$$

$$\text{d'où : } K_2 = \frac{9\ C_o}{(O^{2-})}$$

Tableau XI

Détermination de la constante d'acidité du couple $W_2O_7^{2-}/WO_4^{2-}$

Molarité initiale $Na_2W_2O_7$ mole/l.	Neutralisation %	Potentiel de l'électrode O_2 (mv)	$[O^{2-}]$ mole/l.	$K_2 = \frac{[WO_4^{2-}]^2}{[W_2O_7^{2-}][O^{2-}]}$
$2,28 \times 10^{-2}$	50	-90 mv	$9,00 \times 10^{-11}$	$5,066 \times 10^{8}$
	75	-190 mv	$3,011 \times 10^{-9}$	$6,816 \times 10^{7}$
$1,12 \times 10^{-2}$	75	-50 mv	$2,211 \times 10^{-11}$	$4,528 \times 10^{9}$

La concentration en ion O^{2-} se déduisant comme précédemment, directement du potentiel pris par l'électrode à oxygène en utilisant le relation $\left(E=E'_o + \frac{RT}{2F}\right)pO^{2-}$, nous pouvons calculer K_2. Nous donnons les valeurs ainsi trouvées dans le tableau XI.

Nous pouvons adopter la valeur moyenne $K_2 = 5 \times 10^8$ comme constante d'acidité de l'ion pyrotungstate.

3 - Calcul de la constante d'acidité du couple $2WO_3/W_2O_7^{2-}$.

L'étude précédente nous a permis de calculer les constantes K et K_2 relatives aux équilibres :

$$WO_3 + O^{2-} \rightleftarrows WO_4^{2-} \qquad K = \frac{(WO_4^{2-})}{(WO_3)\ (O^{2-})}$$

$$\text{et} \quad W_2O_7^{2-} + O^{2-} \rightleftarrows 2\ WO_4^{2-} \qquad K_2 = \frac{(WO_4^{2-})^2}{(W_2O_7^{2-})\ (O^{2-})}$$

Nous pouvons en déduire immédiatement la constante d'acidité K_1 du couple $2\ WO_3/W_2O_7^{2-}$ qui correspond à l'équilibre :

$$2\ WO_3 + O^{2-} \rightleftarrows W_2O_7^{2-} \qquad K_1 = \frac{(W_2O_7^{2-})}{(WO_3)^2\ (O^{2-})}$$

Nous avons en effet entre ces 3 constantes la relation simple :

$$K_1K_2 = K^2$$

nous avons vu $K_2 = 5.10^8$
$K = 10^{14}$

Il en résulte que K_1 est de l'ordre de 10^{20}. Ceci montre que la transformation de l'anhydride tungstique en pyrotungstate est assez facile.

Par comparaison avec les résultats obtenus précédemment au laboratoire [1], cet anhydride est moins acide que l'anhydride molybdique qui est capable de réagir assez rapidement avec les ions nitrates du solvant.

4 - Calcul des constantes d'équilibre du métaphosphate et du pyrophosphate de sodium.

La courbe de neutralisation du trimétaphosphate de sodium par le péroxyde de sodium (figure 13 a et b) correspond bien à une neutralisation en deux étapes correspondant aux deux équilibres suivants [27] :

$$2\ PO_3^- + O^{2-} \rightleftarrows P_2O_7^{4-} \quad \text{avec } K_1 = \frac{(P_2O_7^{4-})}{(PO_3^{-\,2})(O^{2-})}$$

et $$P_2O_7^{4-} + O^{2-} \rightleftarrows 2PO_4^{3-} \quad \text{avec } K_2 = \frac{(PO_4^{3-})^2}{(P_2O_7^{4-})(O^{2-})}$$

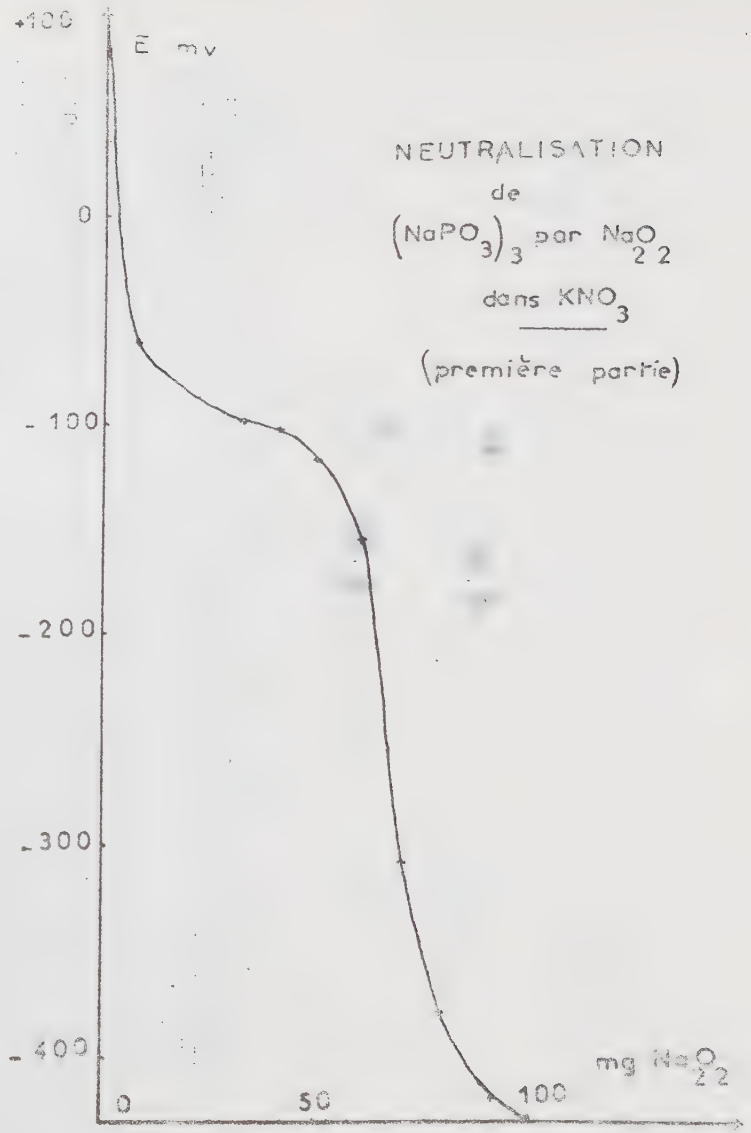
Nous avons effectué le calcul des constantes K_1 et K_2 à 25%, 50% et 75% de la neutralisation, les résultats sont résumés dans le tableau XII. Les valeurs moyennes obtenues sont :

$$K_{2PO_3^-/P_2O_7^{4-}} = 1,76 \times 10^{11}$$

$$K_{P_2O_7^{4-}/2PO_4^{3-}} = 8,75 \times 10^{3}$$

5 - Comportement acide base des phosphates vis à vis des dérivés du tungstène (VI) dans le nitrate de potassium fondu.

Les différents phosphates condensés $(NaPO_3)_3$, $Na_4P_2O_7$, Na_3PO_4 étant donneurs ou accepteurs d'ions O^{2-} mis en présence des dérivés tungstiques WO_3, $Na_2W_2O_7$ que nous venons d'étudier, doivent donner lieu à des réactions du type acide-base par suite de transfert de particule O^{2-} entre ces composés.



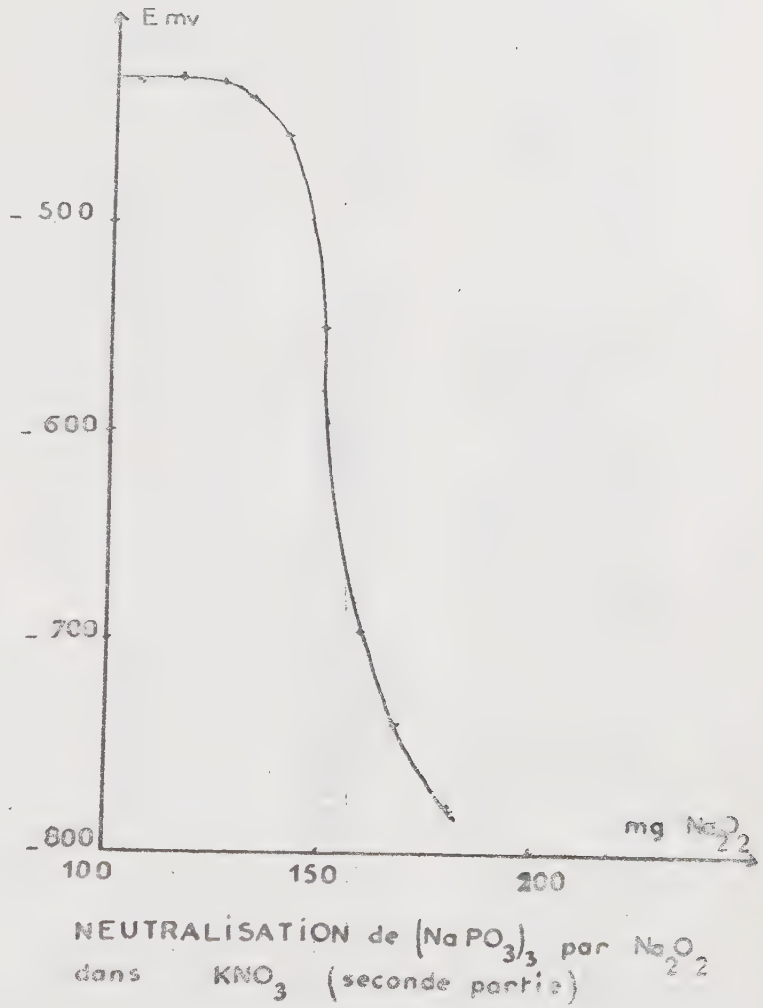


Figure 12 a et b

Tableau XII

Détermination des constantes d'acidité des "méta" et pyrophosphates de sodium

Molarité initiale en mole/l. $NaPO_3$	Taux de neutralisation %	Potentiel en mv	(O^{2-}) mole/l.	$K=\frac{(P_2O_7^{4-})}{(PO_3^{-2})(O^{2-})}$
0,0736	25	-78	$5,90 \times 10^{-11}$	$5,112 \times 10^{10}$
	50	-98	$1,19 \times 10^{-10}$	$11,405 \times 10^{10}$
	75	-116	$2,24 \times 10^{-10}$	$36,35 \times 10^{10}$

Valeur moyenne $1,76 \times 10^{11}$

Molarité initiale $NaPO_3$	Taux de neutralisation %	Potentiel en mv	(O^{2-}) mole/l.	$K=\frac{(PO_4^{3-})^2}{(P_2O_7^{4-})(O^{2-})}$
0,0736	25	-412	$7,292 \times 10^{-6}$	$1,68 \times 10^{3}$
	50	-432	$1,471 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{3}$
	75	-436	$1,693 \times 10^{-5}$	$19,58 \times 10^{3}$

Valeur moyenne $8,75 \times 10^{3}$

Ce **type même** de réaction doit pouvoir être suivi potentiométriquement avec l'électrode à oxygène lorsque l'on modifie la proportion de l'un ou l'autre des réactifs. C'est ce que nous avons effectivement constaté lorsque les différences d'acidité entre les réactifs sont suffisantes.

Nous donnons dans le tableau XIII un aperçu qualitatif des réactions possibles entre phosphates et dérivés du tungstène (VI) en solution dans les nitrates alcalins fondus à 388°C.

Tableau XIII

	Acidité décroissante →		
	WO_3	$Na_2W_2O_7$	Na_2WO_4
acidité décroissante ↓ Na_3PO_4	+	+	-
$Na_4P_2O_7$	+	-	-
$(NaPO_3)_3$	-	-	-

(+) : réactions possibles.

(-) : aucune réaction décelable.

Nous allons discuter successivement les réactions possibles et calculerons leur constante d'équilibre.

5.1 - Réaction entre l'orthophosphate trisodique et l'anhydride tungstique.

Nous suivons la variation du potentiel d'une électrode à oxygène lors de l'addition progressive d'anhydride tungstique à une solution d'orthophosphate trisodique dans le nitrate de potassium fondu à 388°C.

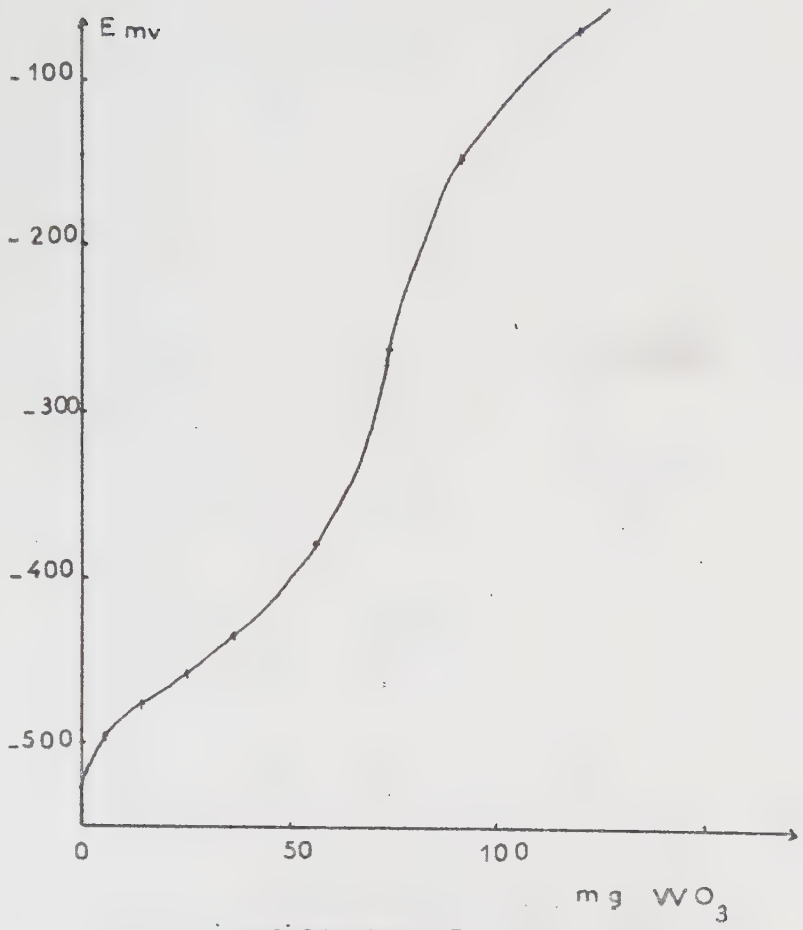
Nous donnons, figure 14 a et b, l'allure de la courbe obtenue. Nous distinguons deux sauts de potentiel qui se produisent respectivement pour des rapports mole WO_3/ mole Na_3PO_4 de 0,5 et 1 (Tableau XIV).

D'après les différences d'acidité des produits mis en jeu et ces rapports simples, nous pensons pouvoir attribuer ces deux sauts de potentiel aux deux réactions successives suivantes :

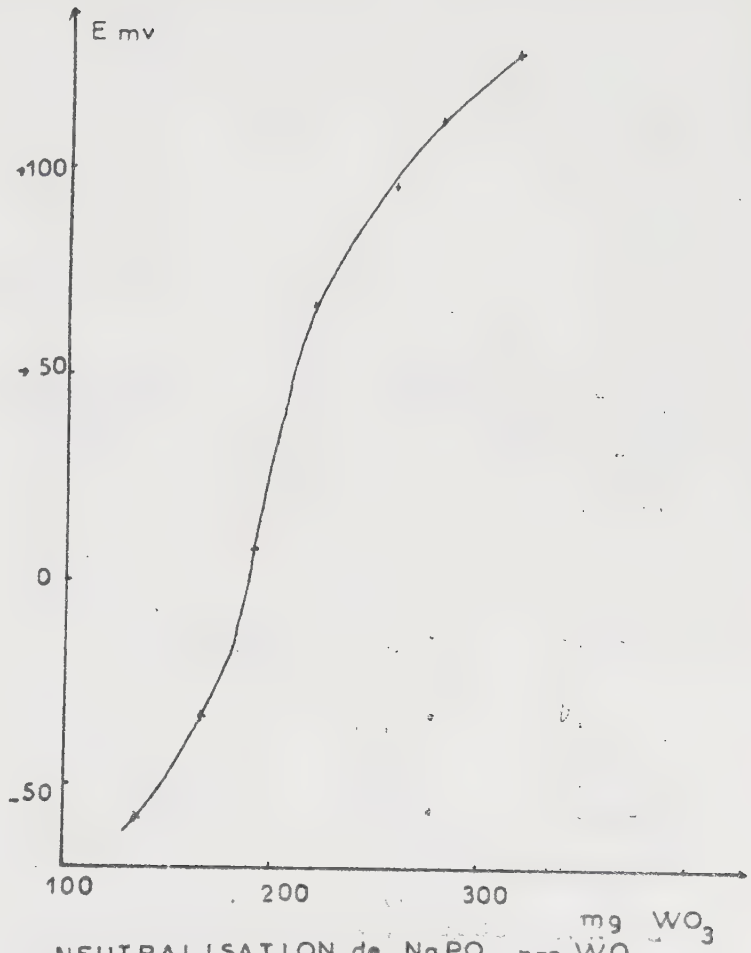
$$2\ Na_3PO_4 + WO_3 \rightarrow Na_4P_2O_7 + Na_2WO_4 \qquad (1)$$

puis :

$$Na_4P_2O_7 + WO_3 \rightarrow \frac{2}{n}\ (NaPO_3)_n + Na_2WO_4 \qquad (2)$$



NEUTRALISATION de $NaPO_3$ par WO_3
dans KNO_3 (première partie)



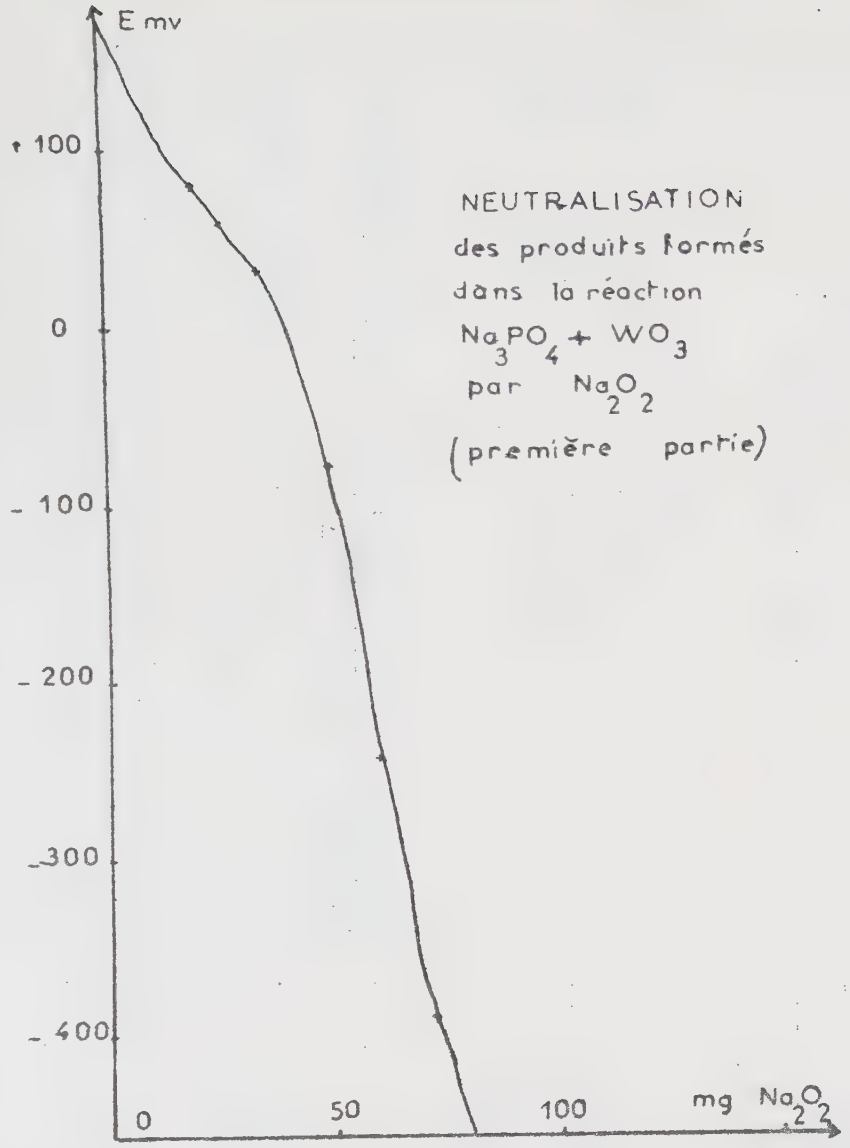
NEUTRALISATION de $NaPO_3$ par WO_3
dans KNO_3 (Seconde partie)

Figure 14 a et b

Tableau XIV

Etude de l'acidité des phosphates dans KNO_3

Soluté nature	Soluté concentration en mole/l.	Réactif	Expérience	Consommation réactif en mole/l.	moles réactifs / moles soluté
Na_3PO_4	0,02989	WO_3	I	0,01209 0,03003	0,404 1,004
Na_3PO_4	0,02980	WO_3	II	0,01486	0,4986
Na_3PO_4	0,02473	WO_3	III	0,01146 0,02497	0,4634 1,009
Na_3PO_4 + WO_3		Na_2O_2	IV	1er saut : $WO_3 \xrightarrow{O_2^-} WO_4^{2-}$ $0,024\ NaPO_3 \xrightarrow{1/2\ O_2^-} \frac{1}{2} P_2O_7^{4-}$ 2ème saut : $0,012\ P_2O_7^{4-} \xrightarrow{O^{2-}} PO_4^{3-}$	Consommation en O^{2-} 0,027 Consommation en O^{2-} 0,012



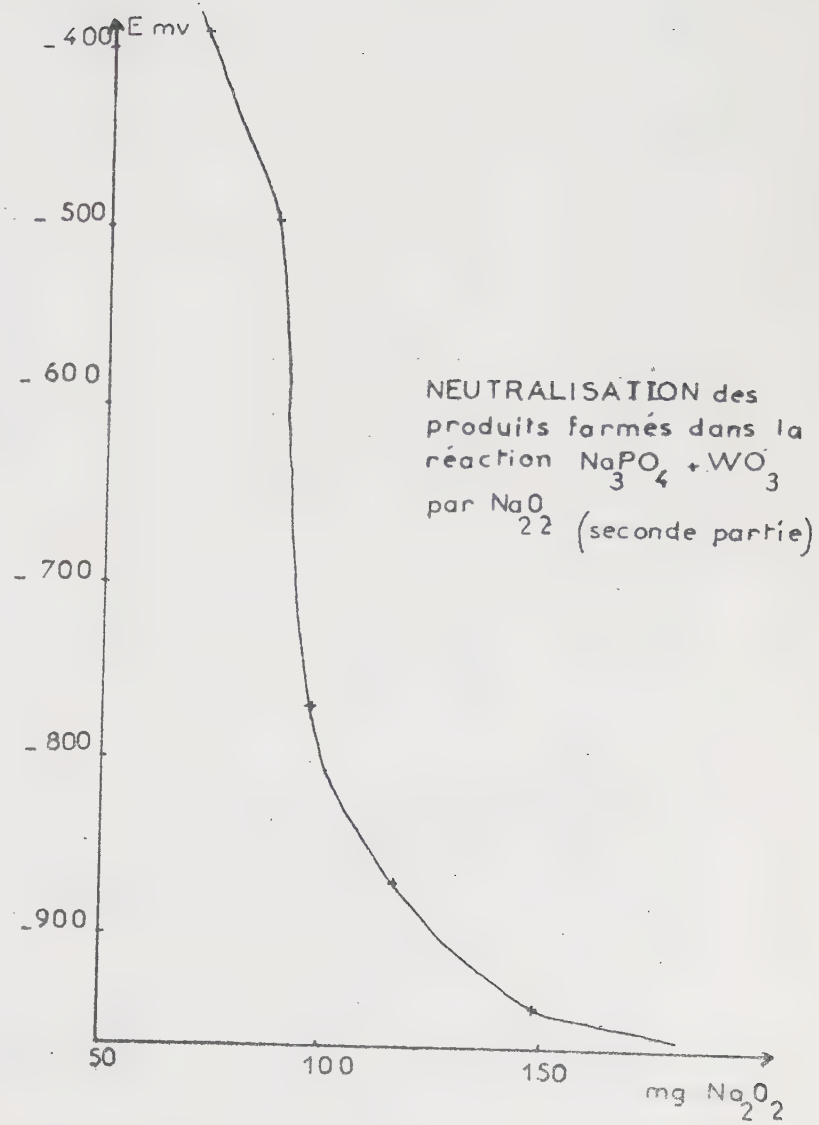


Figure 15 a et b

Nous voyons qu'en fin de réaction, au deuxième point d'équivalence, l'acidité du milieu n'est due qu'à la présence de "métaphosphate" $\frac{1}{n}$ $(NaPO_3)_n$.

Nous avons, dans certaines expériences, dosé cette acidité libre en introduisant dans le milieu réactionnel du péroxyde de sodium. Les variations de potentiel correspondantes sont données figure 15 a et b. Il y a deux sauts de potentiel :
le premier correspond à la neutralisation des acides forts :

WO_3 en excès et $(NaPO_3)$ en Na_2WO_4 et $Na_4P_2O_7$

le deuxième saut correspond à la transformation de pyrophosphate en orthophosphate.

Le tableau XIV, expérience IV, indique bien que le deuxième saut correspond à une consommation d'ions O^{2-} équivalente à cette quantité théorique pour passer de $P_2O_7^{4-}$ à PO_4^{3-}. Ces résultats semblent donc confirmer les schémas réactionnels proposés précédemment.

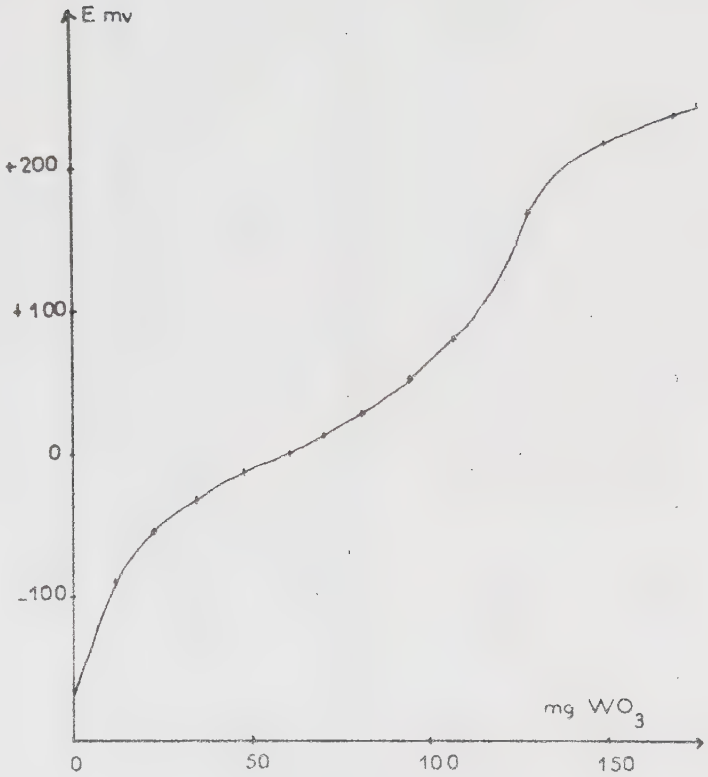
Nous voyons finalement que les réactions enregistrées entre l'orthophosphate trisodique et l'anhydride tungstique en milieu de nitrate fondu sont du même type que celles qui avaient déjà été identifiées au laboratoire entre Na_3PO_4 et l'anhydride molybdique.

5.2 - Réaction entre le pyrophosphate tétrasodique et l'anhydride tungstique.

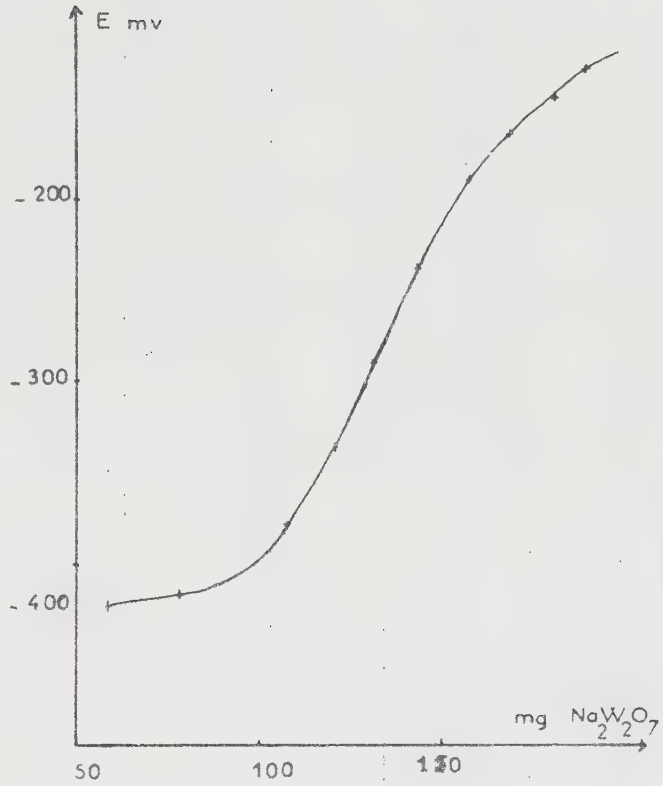
Cette réaction a été suivie potentiométriquement dans les mêmes conditions que la précédente.

Nous donnons, figure 16, l'allure de la courbe traduisant la neutralisation du pyrophosphate tétrasodique par l'anhydride tungstique.

Il n'y a qu'un seul saut de potentiel correspondant sensiblement (tableau XV) à un rapport mole à mole.



NEUTRALISATION de $Na_4P_2O_7$ par WO_3



NEUTRALISATION de Na_3PO_4 par $Na_2W_2O_7$ dans KNO_3

Figures 16 et 17

Tableau XV

Etude de l'acidité des pyrophosphates et des pyrotungstates dans KNO_3

Soluté nature	Soluté concentration en mole/l.	Réactif	Expérience	Concentration du réactif en mole/l. consommé	moles réactif / moles soluté
$Na_4P_2O_7$	0,01571	WO_3	I	0,01865	1,176
Na_3PO_4	0,02375	$Na_2W_2O_7$	II	0,01310	0,5515
	0,01425			0,00729	0,5115
Na_3PO_4 + $Na_2W_2O_7$	$Na_4P_2O_7$ formé 0,007127	Na_2O_2	III	0,007127	1

Ces résultats ainsi que ceux de l'étude de la réaction précédente permettent d'envisager le schéma réactionnel suivant :

$$Na_4P_2O_7 + WO_3 \longrightarrow Na_2WO_4 + \frac{2}{n}\,(NaPO_3)_n$$

Nous retrouvons à nouveau le même comportement que celui de l'anhydride molybdique vis à vis du pyrophosphate (1).

5.3 - Réaction de l'orthophosphate trisodique avec le pyrotungstate.

Dans cette réaction en milieu de nitrate de potassium fondu à 388°C, les résultats de l'analyse potentiométrique sont traduits par la courbe donnée (figure 17) qui correspond à l'addition de pyrotungstate à une solution d'orthophosphate trisodique.

Nous n'enregistrons qu'un seul saut potentiométrique pour un rapport mole pyrotungstate / mole Na_3PO_4 pratiquement égal à 0,5 (tableau XV), ce qui peut s'interpréter par le schéma réactionnel suivant :

$$2\ Na_3PO_4 + Na_2W_2O_7 \rightarrow Na_4P_2O_7 + 2\ Na_2WO_4$$

Nous retrouvons d'ailleurs (tableau XV), par addition de péroxyde de sodium au milieu, en fin de réaction, une quantité de pyrophosphate correspondante.

Cette fois, nous observons un comportement différent de celui enregistré avec le pyromolybdate qui se révèle plus acide (1). Le pyromolybdate permet en effet d'obtenir successivement les 2 réactions :

$$2\ Na_3PO_4 + Na_2Mo_2O_7 \rightarrow 2\ Na_2MoO_4 + Na_4P_2O_7$$

$$Na_4P_2O_7 + Na_2Mo_2O_7 \rightarrow \frac{2}{n}\ (NaPO_3)_n + 2\ Na_2MoO_4$$

Dans ce cas, il y avait deux sauts de potentiel bien distincts.

5.4 - Interprétation à l'aide des constantes d'équilibre.

En tenant compte des constantes d'acidité calculées pour les différents phosphates utilisés et des constantes d'acidité que nous avons établies précédemment pour les dérivés tungstiques, nous allons pouvoir calculer les constantes d'équilibre des différentes réactions entre les phosphates et les dérivés tungstiques et confirmer les principaux résultats obtenus essentiellement par potentiométrie.

Nous avons pu réaliser successivement :

$$2\ Na_3PO_4 + WO_3 \rightleftarrows Na_4P_2O_7 + Na_2WO_4 \qquad (a)$$

$$Na_4P_2O_7 + WO_3 \rightleftarrows \frac{2}{n}\ (NaPO_3)_n + Na_2WO_4 \qquad (b)$$

$$2\ Na_3PO_4 + Na_2W_2O_7 \rightarrow Na_4P_2O_7 + 2\ Na_2WO_4 \qquad (c)$$

dont les constantes d'équilibre sont respectivement : K_a, K_b et K_c avec :

$$K_a = \frac{(P_2O_7^{4-})\ (WO_4^{2-})}{(PO_4^{3-})^2\ (WO_3)} = \frac{K_{WO_3/WO_4^{2-}}}{K_{P_2O_7^{4-}/2PO_4^{3-}}}$$

$$K_b = \frac{(WO_4^{2-})\ (PO_3^{-})^2}{(P_2O_7^{4-})\ (WO_3)} = \frac{K_{WO_3/WO_4^{2-}}}{K_{2PO_3^{-}/P_2O_7^{4-}}}$$

$$K_c = \frac{(WO_4^{2-})^2\ (P_2O_7^{4-})}{(W_2O_7^{2-})\ (PO_4^{3-})^2} = \frac{K_{W_2O_7^{2-}/2WO_4^{2-}}}{K_{P_2O_7^{4-}/PO_4^{3-}}}$$

Avec les valeurs :

$K_{WO_3/WO_4^{2-}} = 10^{14}$ $\qquad$ $K_{2PO_3^{-}/P_2O_3^{4-}} = 1{,}76 \times 10^{11}$

$K_{W_2O_7^{2-}/2\ WO_4^{2-}} = 5.10^{8}$ $\qquad$ $K_{P_2O_7^{4-}/2\ PO_4^{3-}} = 8{,}75 \times 10^{3}$

que nous avons obtenues, nous en déduisons :

$$K_a = 1{,}1 \times 10^{10}$$

$$K_b = 5{,}6 \times 10^{2}$$

$$K_c = 5{,}71 \times 10^{4}$$

qui montrent bien que ces réactions étaient possibles.

D'autre part, la valeur K_b justifie le saut de potentiel relativement faible que nous avons observé. Par contre, le schéma réactionnel :

$$Na_4P_2O_7 + Na_2W_2O_7 \longrightarrow 2\ Na_2WO_4 + \frac{2}{n}\ (NaPO_3)_n\ K_d$$

conduit à une valeur :

$$K_d = \frac{K_{W_2O_7^{2-}/WO_4^{2-}}}{K_{2PO_3^{-}/P_2O_7^{4-}}} = \frac{5 \times 10^{8}}{1{,}76 \times 10^{11}} = 2{,}8 \times 10^{-3}$$

Il est normal qu'aucune réaction ne soit enregistrée entre le pyrophosphate et le pyrotungstate qui n'est plus assez acide alors qu'elle était possible avec le pyromolybdate. De même si l'on tient compte de la précision de nos mesures, cette valeur de K_d traduit également l'impossibilité de déceler une réaction entre le "métaphosphate" et l'orthotungstate.

II - *Etude des composés arséniés dans KNO_3 fondu.*

Après avoir examiné le comportement acide-base des phosphates vis à vis des dérivés molybdiques et tungstiques, il nous a paru intéressant de comparer leur acidité à celle des dérivés de l'arsenic (V).

Le pentoxyde d'arsenic a déjà été identifié comme étant très acide [37] et [7] en milieu de nitrate alcalin fondu. Aussi dans nos conditions opératoires, à 388°C, nous avons d'abord étudié la courbe représentative du potentiel de dérive de As_2O_5 seul dans KNO_3 fondu.

Elle correspond à l'action acide de ce composé vis à vis du solvant de caractère légèrement basique. Nous avons utilisé le pentahydrate $3As_2O_5$, $5H_2O$ (Merck) au lieu de As_2O_5 anhydre en raison des difficultés que nous avons rencontrées pour le déshydrater et pour évaluer ensuite de façon certaine son taux d'hydratation.

En plaçant ce composé dans l'étuve à vide on risque de provoquer sa sublimation ou la fusion du composé.

1-Courbe de dérive de $3As_2O_5$, $5H_2O$.

Nous avons suivi la variation de potentiel de l'électrode à oxygène en fonction du temps à l'aide d'un enregistreur SOLEA-TACUSSEL, type E.P.L 1 à une vitesse de déroulement de 6 mm/sec. en début de réaction.

L'allure de la courbe de dérive (figure 18) est semblable à celle trouvée par SHAMS EL DIN[37] à 350°C, mais, par suite de l'enregistrement rapide adopté au lieu de partir d'un potentiel très positif, nous partons d'un potentiel négatif qui est celui de KNO_3 fondu seul et nous arrivons à une valeur voisine de +400 mv.

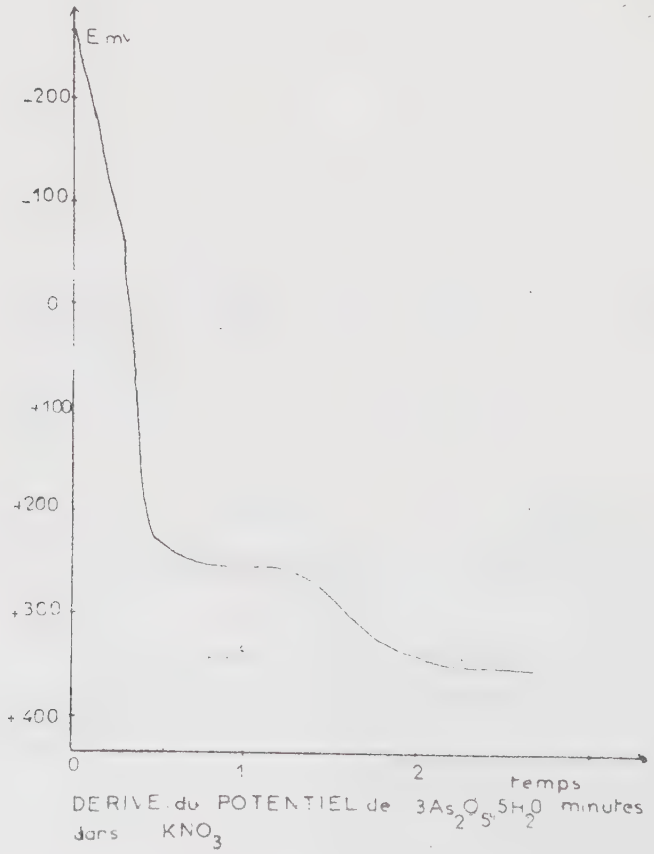
Nous enregistrons quelques perturbations que nous pouvons attribuer au fait que le produit de départ n'est pas anhydre.

L'action sur le solvant peut se traduire par le schéma réactionnel suivant [37] et [7] :

$$As_2O_5 + 2\ NO_3^- \rightarrow 2\ AsO_3^- + N_2O_5$$

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}\ O_2$$

Effectivement, nous avons observé très nettement le dégagement de vapeurs rousses de N_2O_4 qui en résulte.



DERIVE du POTENTIEL de $3As_2O_5, 5H_2O$ dans KNO_3

Figure 18

2 - Etude de la neutralisation du pentoxyde d'arsenic par Na_2O_2.

Nous introduisons dans le nitrate de potassium fondu à 388°C du pentoxyde 3 As_2O_5, $5H_2O$. Après attaque rapide du solvant (37) et (7), nous disposons en fait d'une solution de méta arséniate contenant l'ion AsO_3^-.

C'est cette espèce chimique qui réagit lorsque l'on introduit du péroxyde de sodium dans la solution.

La variation du potentiel de l'électrode à oxygène qui en résulte est illustrée par la courbe donnée figure 19. Elle présente deux sauts de potentiel respectivement pour les rapports Na_2O_2/As_2O_5 égaux à 1 puis à 2.

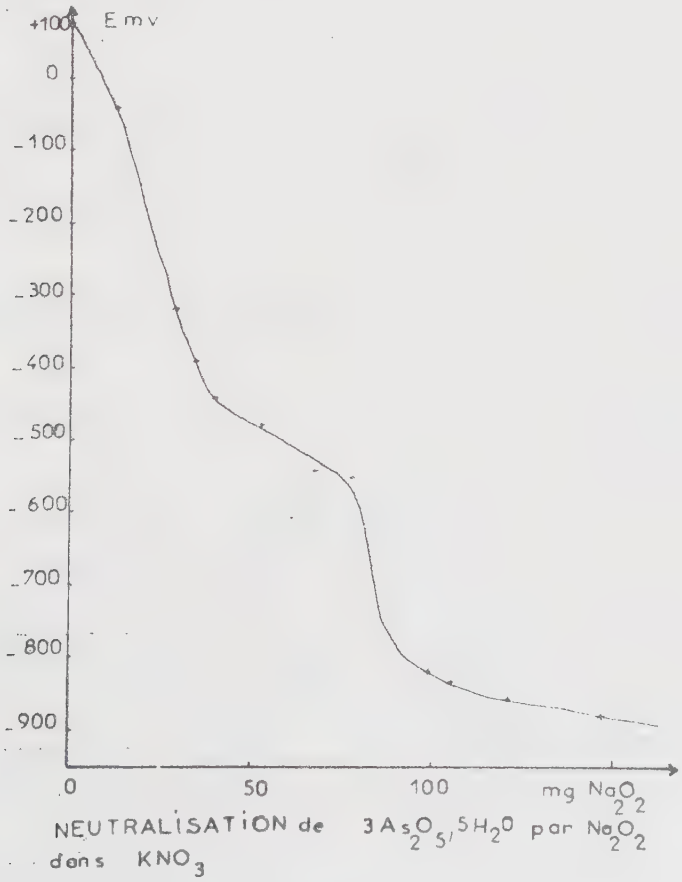


Figure 19

En tenant compte de l'action du solvant signalée précédemment, nous avons successivement :

au premier saut de potentiel : $2AsO_3^- + O^{2-} \rightarrow As_2O_7^{4-}$ (1)

et au deuxième saut : $As_2O_7^{4-} + O^{2-} \rightarrow 2\ AsO_4^{3-}$ (2)

A partir de cette courbe de neutralisation, nous allons pouvoir calculer les constantes d'équilibre de ces réactions en procédant comme au chapitre précédent.

3- Calcul des constantes d'équilibre correspondant aux différentes étapes de la neutralisation de As_2O_5 par Na_2O_2.

Sur la courbe de neutralisation, tableau XVI, nous prenons les potentiels de l'électrode à oxygène correspondant à des taux de réaction simples 25%, 50% et 75%. Nous en déduisons, d'après les résultats du chapitre II, la concentration en ions O^{2-} pour ces équilibres où l'on a une relation simple entre la constante d'équilibre K, la concentration en ion O^{2-} et la concentration initiale C_o en anhydride As_2O_5.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux XVII et XVIII.

La première constante est :

$$K_a = \frac{(As_2O_7^{4-})}{(AsO_3^-)^2[O^{2-}]}$$

Pour 25% de neutralisation, on a $K_a = \dfrac{1}{9\,C_o(O^{2-})}$

50% de neutralisation : $K_a = \dfrac{1}{2\ C_o(O^{2-})}$

75% de neutralisation : $K_a = \dfrac{3}{C_o(O^{2-})}$

Tableau XVI

Neutralisation de $3As_2O_5$, $5H_2O$ par Na_2O_2

Concentration en As_2O_5 mole/l. de solvant	Concentration en Na_2O_2 mole par litre de solvant	$\frac{\text{mole } Na_2O_2}{\text{mole } As_2O_5}$
0,02059	0,020219 (virage I)	0,981 (virage I)
	0,04090 (virage II)	1,986 (virage II)

Nous obtenons dans le tableau XVII une valeur moyenne pour K_a qui représente la constante d'acidité $K_{2AsO_3^-/As_2O_7^{4-}}$

$$K_a = 1,90 \times 10^{12}$$

SHAMS EL DIN, à 350°C, a trouvé $4,7 \times 10^{13}$.

La deuxième constante $K_b = \frac{(AsO_4^{3-})^2}{(As_2O_7^{4-})(O^{2-})}$

Pour 25% de neutralisation, on a : $K_b = \frac{C_o}{3(O^{2-})}$

50% de neutralisation, on a : $K_b = \frac{2\ C_o}{(O^{2-})}$

75% de neutralisation, on a : $K_b = \frac{9\ C_o}{(O^{2-})}$

Nous obtenons une valeur moyenne pour K_b qui représente la constante d'acidité $K_{As_2O_7^{4-}/2\ AsO_4^{3-}}$

$$K_b = 4,36 \times 10^2$$

SHAMS EL DIN, à 350°C, trouvait $4,3 \times 10^4$.

Tableau XVII

Détermination de la constante $K_a = \frac{(As_2O_7^{4-})}{(AsO_3^{-})^2(O^{2-})}$

Molarité As_2O_5 mole/l.	Neutralisation	Potentiel de l'électrode à oxygène en mv	(O^{2-}) mole/l.	$Ka = \frac{(As_2O_7^{4-})}{(AsO_3^{-})^2(O^{2-})}$
0,02059	25%	+27,5 mv	$1,45 \times 10^{-12}$	$3,721 \times 10^{12}$
	50%	-55 mv	$2,634 \times 10^{-11}$	$9,219 \times 10^{11}$
	75%	-170 mv	$1,492 \times 10^{-9}$	$9,765 \times 10^{10}$
0,0191	25%	+22,5 mv	$1,73 \times 10^{-12}$	$3,362 \times 10^{12}$
	50%	-30 mv	$1,09 \times 10^{-11}$	$2,401 \times 10^{12}$
	75%	-107,5mv	$1,66 \times 10^{-10}$	$0,946 \times 10^{12}$

Valeur moyenne: $1,90 \times 10^{12}$

Tableau XVIII

Détermination de la constante $K_b = \frac{(AsO_4^{3-})^2}{(As_2O_7^{4-})(O^{2-})}$

Molarité $As_2O_7^{4-}$ ion g/l.	Neutralisation	Potentiel de l'électrode à oxygène	O^{2-} mole/l.	$K_b = \frac{(AsO_4^{3-})}{(As_2O_7^{4-})(O^{2-})}$
0,02059	25%	-455 mv	$3,298 \times 10^{-5}$	$2,081 \times 10^{2}$
	50%	-485 mv	$9,454 \times 10^{-5}$	$4,355 \times 10^{2}$
	75%	-520 mv	$3,229 \times 10^{-4}$	$5,738 \times 10^{2}$
0,0191	25%	-432,5 mv	$1,519 \times 10^{-5}$	$4,191 \times 10^{2}$
	50%	-480 mv	$8,499 \times 10^{-5}$	$4,494 \times 10^{2}$
	75%	-520 mv	$3,229 \times 10^{-4}$	$5,323 \times 10^{2}$

Valeur moyenne : $4,363 \times 10^{2}$

4- Comportement acide-base des phosphates vis à vis des dérivés de l'arsenic (V) dans le nitrate de potassium fondu.

4.1 - Réaction entre l'orthophosphate trisodique et le pentoxyde d'arsenic.

Nous réalisons une solution d'orthophosphate trisodique à laquelle nous ajoutons du pentoxyde d'arsenic $3\ As_2O_5,\ 5H_2O$. L'allure des courbes de neutralisation obtenues en suivant les variations de potentiel de l'électrode à oxygène est donnée figure 20 a et b.

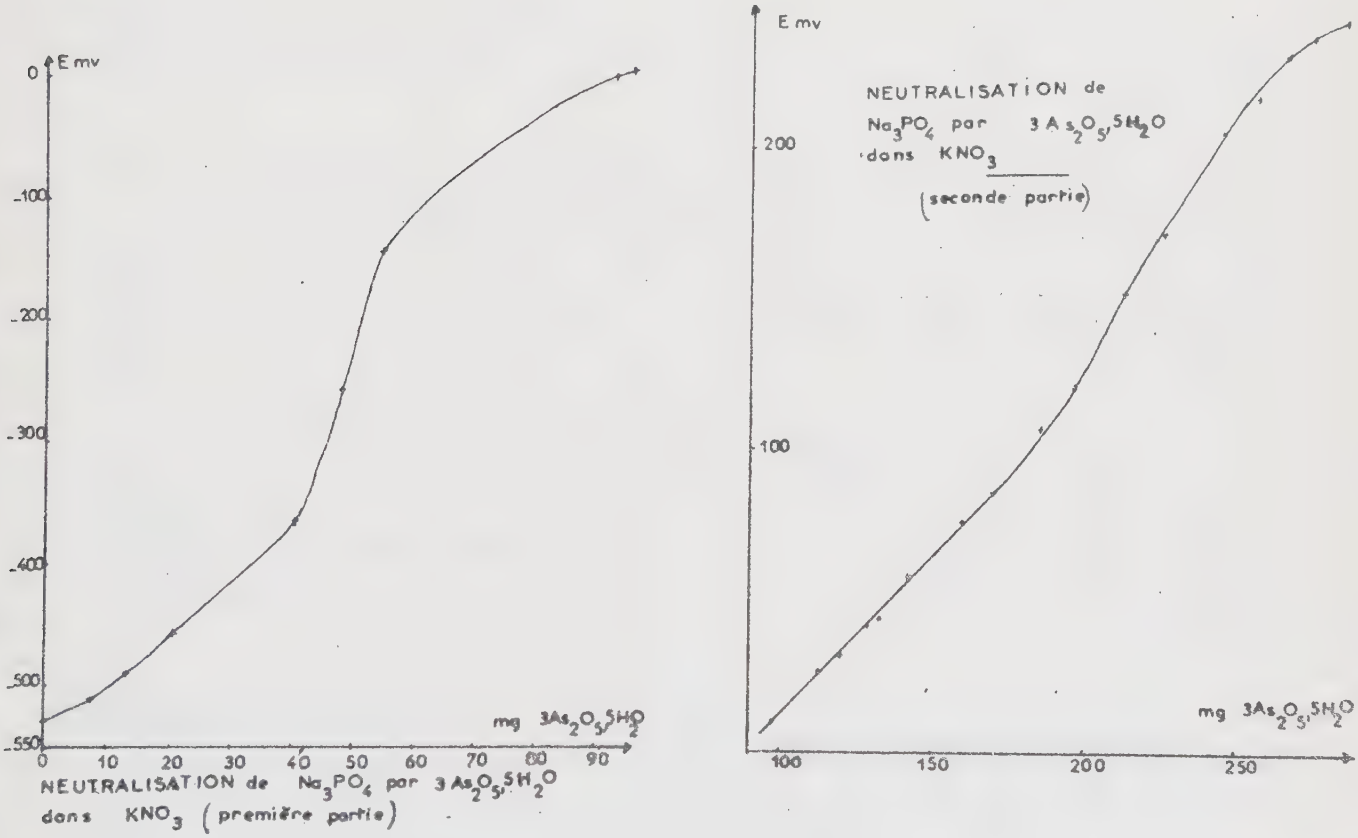


Figure 20 a et b

Le tableau XIX indique que nous n'obtenons pas de rapport simple Na_3PO_4/As_2O_5 pour les deux sauts de potentiel. Ceci peut s'interpréter en considérant que le réactif introduit $3As_2O_5$, $5H_2O$ est très acide, aussi son action doit intervenir simultanément sur le solvant à caractère légèrement basique et sur l'orthophosphate trisodique. Ce qui peut se traduire par les deux réactions simultanées :

$$4\ Na_3PO_4 + As_2O_5 \rightarrow 2\ Na_4P_2O_7 + Na_4As_2O_7 \qquad (a)$$

$$2\ Na_3PO_4 + \underbrace{As_2O_5 + 2NaNO_3}_{2\ Na\ AsO_3 + N_2O_5} \rightarrow Na_4P_2O_7 + Na_4As_2O_7 \qquad (b)$$

Dans le cas (a), on aurait un saut de potentiel correspondant à un rapport atome P/atome As = 2. Dans le cas (b), un saut de potentiel pour un rapport égal à l'unité.

Dans la réalité, nous observons un cas intermédiaire. Dans le deuxième cas, le même phénomène intervient, toutefois de façon moins nette. Nous sommes assez proches du rapport atome P/ atome As = 0,5. Nous pouvons alors envisager les réactions suivantes. D'une part :

$$Na_4P_2O_7 + As_2O_5 \rightarrow 2\ NaAsO_3 + 2\ NaPO_3$$

et

$$Na_4As_2O_7 + As_2O_5 \rightarrow 4\ Na\ AsO_3$$

d'autre part, la consommation d'une certaine quantité de pentoxyde par le solvant conduisant également à la formation de $Na\ AsO_3$.

Aussi, il apparaît nettement que pour étudier la réaction entre le phosphate trisodique et les dérivés arséniques acides, il est préférable de procéder dans le sens solution de $Na\ AsO_3$ (obtenue par addition initiale de pentoxyde d'arsenic dans le solvant) dans laquelle on introduit progressivement le phosphate à caractère basique. Sinon il est difficile de prévoir l'influence du solvant en cours de réaction.

Tableau XIX

Etude de la neutralisation des phosphates par l'anhydride arsénique

Soluté Molarité	Réactif	Consommation en réactif (moles)	Expérience	Atome P / Atome As
Na_3PO_4 $0,684 \times 10^{-3}$	As_2O_5	$0,2615 \times 10^{-3}$	I	1,30
Na_3PO_4 $0,603 \times 10^{-3}$	As_2O_5	$0,1884 \times 10^{-3}$ $0,8307 \times 10^{-3}$	II	1,6 0,469

4.2 - Réaction entre le pentoxyde d'arsenic et l'orthophosphate trisodique.

Nous réalisons une solution de AsO_3^- à laquelle nous ajoutons de l'orthophosphate trisodique.

L'allure des courbes obtenues (figure 21) montre un seul saut de potentiel dans le sens acide réagissant sur la base ajoutée.

Tableau XX

Soluté Molarité As_2O_5	Réactif	Consommation en réactif (moles)	Atome P / Atome As
0,01577	Na_3PO_4	0,0275	0,875

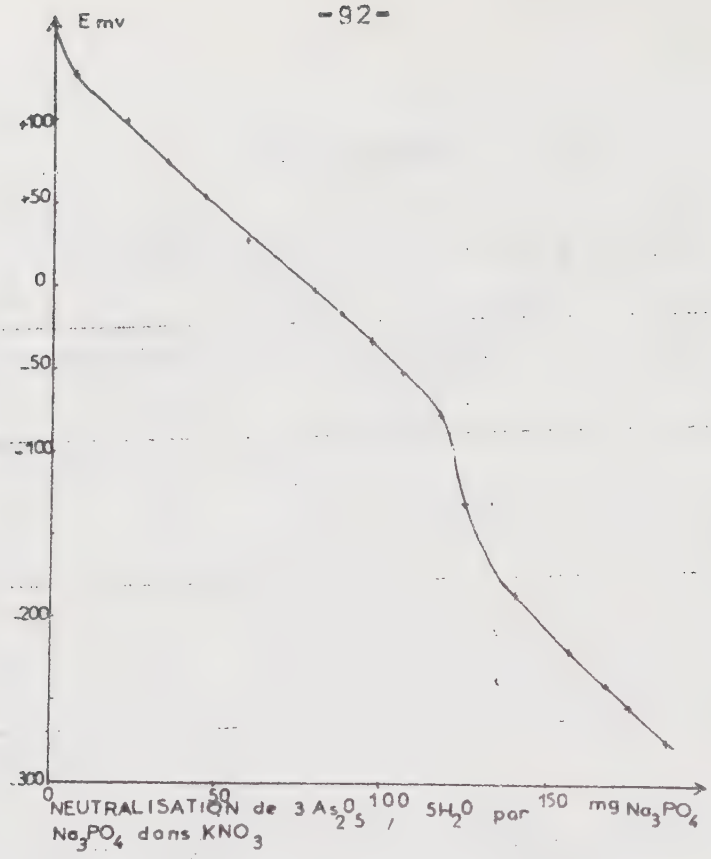


Figure 21

Le tableau XX indique qu'il apparaît un rapport atome de phosphore/atome d'arsenic, voisin de l'unité.

Nous pouvons envisager que l'action de AsO_3^- qui a, d'après nos précédents résultats, un caractère acide voisin du "méta-phosphate" se traduit par le schéma réactionnel suivant :

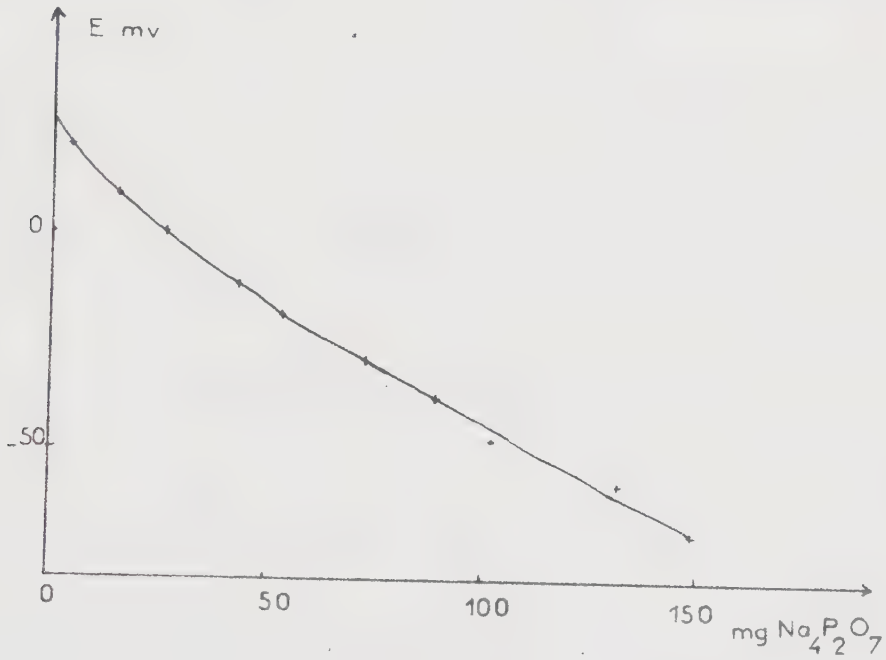
$$2\ NaAsO_3 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + Na_4As_2O_7$$

Le pyroarséniate de caractère acide-base encore très voisin de celui du pyrophosphate ne donne lieu à aucune réaction apparente avec l'orthophosphate ajouté en excès.

4.3 - Réaction entre pyrophosphate et As_2O_5.

Pour éviter l'influence du solvant en cours de réaction, nous avons donc ajouté $Na_4P_2O_7$ à une solution de métaarséniate $Na\ AsO_3$.

L'allure de la courbe de neutralisation obtenue à 388°C est donnée figure 22.



NEUTRALISATION de $3As_2O_5, 5H_2O$ par $Na_4P_2O_7$ dans KNO_3

Figure 22

Comme l'on pouvait s'y attendre, par analogie avec la réaction $Na_4P_2O_7$ + $(NaPO_3)$ en milieu de nitrate alcalin fondu, nous n'observons aucun saut de potentiel.

4.4 - Constantes d'équilibre relatives

L'étude de la neutralisation de Na_3PO_4 par 3 As_2O_5, $5H_2O$ effectuée dans le sens acide-base ou dans le sens base-acide nous a conduit à écrire le schéma réactionnel suivant :

$$2\ Na_3PO_4 + 2\ Na\ AsO_3 \rightarrow Na_4P_2O_7 + Na_4As_2O_7$$

dont la constante d'équilibre relative est :

$$K = \frac{\left[As_2O_7^{4-}\right]\left[P_2O_7^{4-}\right]^2}{\left[PO_4^{3-}\right]^2\ \left[AsO_3^{-}\right]^2}$$

donc :

$$K = \frac{K_{2\ AsO_3^-/As_2O_7^{4-}}}{K_{P_2O_7^{4-}/2PO_4^{3-}}}$$

$$K = \frac{1,9 \times 10^{12}}{8,7 \times 10^{3}} = 0,21 \times 10^{9}$$

En effet :

$$K_{2\ AsO_3^-/As_2O_7^{4-}} = 1,9 \times 10^{12}$$

$$K_{P_2O_7^{4-}/2PO_4^{3-}} = 8,7 \times 10^{3}$$

En définitive :

$$\boxed{K = 2,1 \times 10^{8}}$$

B/ - Généralisation de la notion acide-base de LUX

Toute l'étude précédente reposait sur la définition de la notion acide-base donnée par LUX[38] :

$$\text{Acide} + O^{2-} \rightleftarrows \text{base}$$

Nous pouvons donner une valeur plus générale à cette notion en étudiant l'échange entre 2 constituants, d'un autre anion, selon le schéma :

$$\text{Acide} + X^{-} \rightleftarrows \text{base}$$

X représentant un anion monovalent ou non. Ce qui revient à considérer la définition acide-base selon LEWIS. Pour suivre de telles réactions, le problème qui se poserait souvent reviendrait à trouver une électrode répondant aux variations de concentration de cet anion. Nous pourrions alors déterminer une nouvelle force électromotrice standard avec la pile constituée par l'électrode de référence et l'électrode de mesure, et en déduire les constantes d'équilibre des réactions étudiées.

Dans notre travail, nous avons abordé un cas particulier de réaction de ce type mettant en jeu des phosphates condensés que nous avons déjà examinés. En effet, O.F. HILL et L.F. AUDRIETH [39] ont mis en évidence la dépolymérisation du "métaphosphate" par suite de "réaction acide-base", lorsque l'on met en fusion le "métaphosphate" et le fluorure de sodium.

La réaction principale serait :

$$(PO_3^-)_x + xF^- \rightleftarrows x\ PO_3F^{2-}$$

il y a apparition de phosphate monofluoré.

Néanmoins, si la fusion est maintenue pendant une heure, nous pouvons observer alors la formation de pyrophosphate :

$$2\ NaPO_3 + 2\ NaF + H_2O \rightarrow Na_4P_2O_7 + 2HF$$

tandis que l'action du fluorure de sodium sur le pyrophosphate de sodium conduirait à :

$$Na_4P_2O_7 + NaF \rightarrow Na_2PO_3F + Na_3PO_4$$

Ces réactions ont été étudiées plus récemment par THILO et ses collaborateurs.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'examiner s'il y avait formation de monofluophosphate de sodium par addition

de NaF à $(Na(PO_3))_x$ en solution dans KNO_3 fondu.

Si une telle réaction se produit, nous avons supposé qu'avec une électrode à oxygène, nous pouvions suivre la disparition progressive du "métaphosphate" en solution dans le nitrate. En fin de réaction on devrait retrouver un potentiel correspondant à la basicité du solvant.

Nous donnons, figure 23, la courbe correspondant à la variation de potentiel de l'électrode à oxygène lors de l'addition progressive de fluorure de sodium.

Tableau XXI

Action de NaF sur $(NaPO_3)_3$

Soluté $(NaPO_3)_n$ mole/l.	Consommation en NaF mole/l.	$\frac{\text{mole NaF}}{\text{mole } NaPO_3}$
0,2022	0,2294	1,13
0,1086	0,1079	0,993

Nous constatons un saut de potentiel assez net pour un rapport mole NaF consommé/groupement PO_3^- (initialement en solution) voisin de l'unité (tableau XXI). Ce qui nous amène à envisager en solution dans le nitrate de potassium fondu à 388°C, la réaction acide-base :

$$\frac{1}{n}(NaPO_3)_n + NaF \rightarrow Na_2PO_3F$$

identique à celle mentionnée par HILL et AUDRIETH[39].
Nous voyons que cette réaction permet éventuellement un dosage potentiométrique des ions fluorures en solution dans le nitrate fondu.

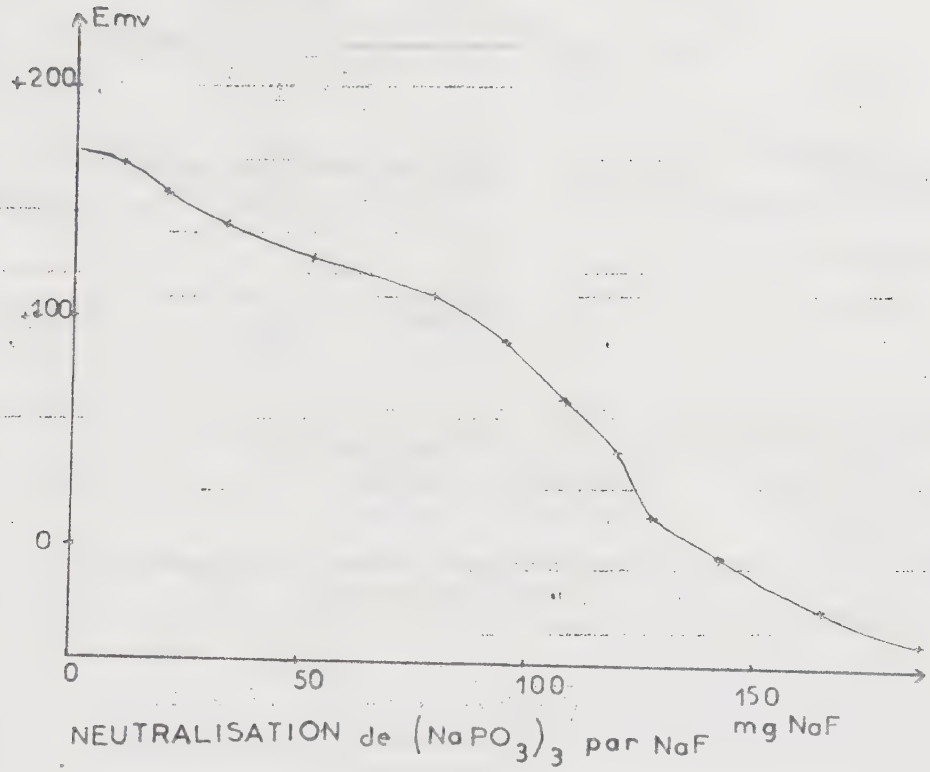


Figure 23

Mais ne disposant pas d'électrode indicatrice d'ions F^-, nous ne pouvons calculer sa constante d'équilibre.

Dans le cadre de notre étude mettant en jeu des phosphates condensés, nous avons limité à ce stade les réactions acide-base avec d'autres particules que les ions O^{2-}.

Constantes d'équilibre relatives	
des phosphates avec des dérivés du tungstène	$K_a = \frac{K_{WO_3/WO_4^{2-}}}{K_{P_2O_7^{4-}/2\ PO_4^{3-}}} = 1,1 \times 10^{10}$ $K_b = \frac{K_{WO_3/WO_4^{2-}}}{K_{2PO_3^{-}/P_2O_7^{4-}}} = 5,6 \times 10^{2}$ $K_c = \frac{K_{W_2O_7^{2-}/2WO_4^{2-}}}{K_{P_2O_7^{4-}/2\ PO_4^{3-}}} = 5,7 \times 10^{4}$
des phosphates avec des dérivés de l'arsenic	$\frac{K_{2AsO_3^{-}/As_2O_7^{4-}}}{K_{P_2O_7^{4-}/2\ PO_4^{3-}}} = 2,1 \times 10^{8}$

Constantes d'équilibre dans KNO_3 fondu	
phosphates	$K_{2PO_3^{-}/P_2O_7^{4-}} = 1,7 \times 10^{11}$ $K_{P_2O_7^{4-}/2\ PO_4^{3-}} = 8,7 \times 10^{3}$
Dérivés du tungstène	$K_{WO_3/WO_4^{-}} = 1 \times 10^{14}$ $K_{W_2O_7^{2-}/2WO_4^{-}} = 5.10^{8}$ $K_{2WO_3/W_2O_7^{2-}} = 10^{20}$
dérivés de l'arsenic	$K_{2AsO_3^{-}/As_2O_7^{4-}} = 1,90 \times 10^{12}$ $K_{As_2O_7^{4-}/2AsO_4^{3-}} = 4,36 \times 10^{2}$

CHAPITRE IV

Neutralisation acide-base dans l'eutectique LiCl-KCl

4.1 - *Introduction - Généralités.*

La description du dispositif expérimental, la préparation et les propriétés du solvant LiCl-KCl ont déjà été exposées dans le chapitre I concernant les techniques expérimentales. Néanmoins, nous pensons qu'il est nécessaire de donner quelques précisions supplémentaires sur certains points de détails.

MELINA[8] avait déjà insisté sur le fait que LiCl-KCl se comportait comme un solvant inerte à l'égard de O^{2-} contrairement aux nitrates alcalins. Nous pouvons donc,en théorie, atteindre des valeurs de la concentration en ions O^{2-} très faibles et espérer une grande précision dans la détermination des points de neutralisation des réactions acide-base pour lesquelles il y a échange d'ions O^{2-}. Dans la pratique, la limite de la sensibilité aux faibles concentrations en ions O^{2-} est imposée par certaines propriétés du solvant.

Nous avons vu qu'avec le chlorure de lithium très hygroscopique, le mélange eutectique peut absorber des quantités d'eau qui présentent une certaine solubilité dans le mélange fondu,les ions O^{2-} seraient alors présents dans le solvant sous forme de complexes H_2O ou HO^- et lui ferait perdre son inertie chimique vis à vis des réactions acide-base étudiées;d'autre part, l'oxygène de l'air pourrait aussi oxyder les chlorures du bain et fournir des ions O^{2-}. DELARUE[3] a pu montrer que dans ces conditions leur concentration est voisine de $10^{-4,5}$.

Selon William J. BURKHARD et John D. CORBETT[43], les mélanges LiCl-KCl préparés directement avec des produits commerciaux retiennent fortement des quantités d'eau relativement considérables. C'est ainsi qu'après une heure à 480°C, il reste

de 1,7 à 4 millimoles d'eau,après 6 ou 8 heures ou chauffage à 800° les quantités d'eau diminuent.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, nous avons soumis notre solvant à la température de 450°C dans une enceinte sous vide pendant six heures et ensuite, nous avons fait passer un courant d'azote sec pendant des temps allant de 2 à 15 heures suivant les nécessités expérimentales. Nous pensons avoir surmonté le problème de l'eau d'hydratation de cette manière. Sous vide,une hydrolyse appréciable risque de se produire. La vitesse d'hydrolyse change cependant avec l'addition de sels acides ou basiques. C'est ainsi que E. BRINER et T. ROTH [44] donnent un rendement:

LiCl	KCl	à 550°C
0,51%	1,2%	

en désignant par rendement les quantités d'acide chlorhydrique rapportées à celles qu'on obtiendrait lors de l'hydrolyse totale des chlorures mis en oeuvre. Ces rendements donnent par conséquent la proportion de chlorure hydrolysé. Comme ces rendements augmentent avec la température, nous pouvons les négliger à 450°C.

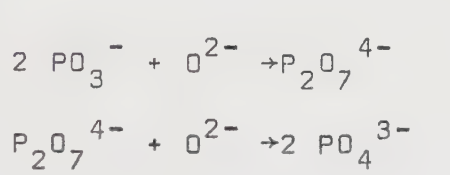
D'une manière très générale, nous pouvons supposer que les mesures de potentiel dans l'eutectique LiCl-KCl dépendent du prétraitement du solvant et de son taux d'hydratation qui influent sur la reproductibilité des courbes de neutralisation.

Nous nous sommes cependant proposés de comparer le comportement de réactions acides-bases déjà effectuées dans les nitrates alcalins avec celui observé dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C.

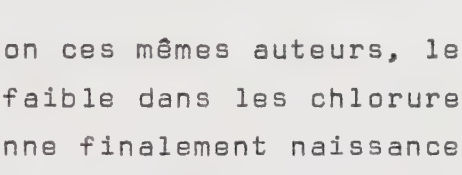
Nous nous sommes limités à l'étude de la neutralisation de phosphateset de dérivés du molybdène VI.

4.2 -*Neutralisation du "métaphosphate" et du pyrophosphate par le péroxyde de sodium.*

SHAMS EL DIN, HOSARY et GERGES[42] ont pensé qu'au moyen du bioxyde de sodium, le "métaphosphate" de sodium devait être neutralisé en deux paliers successifs en pyro et en orthophosphates respectivement, dans l'eutectique LiCl-KCl fondu à 450°C selon :



$$2\ PO_3^- + O^{2-} \rightarrow P_2O_7^{4-}$$



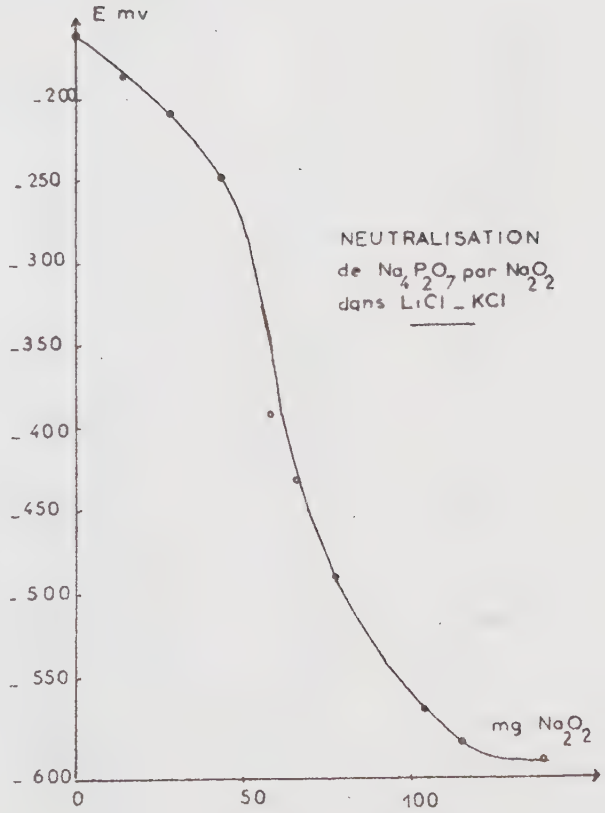
$$P_2O_7^{4-} + O^{2-} \rightarrow 2\ PO_4^{3-}$$

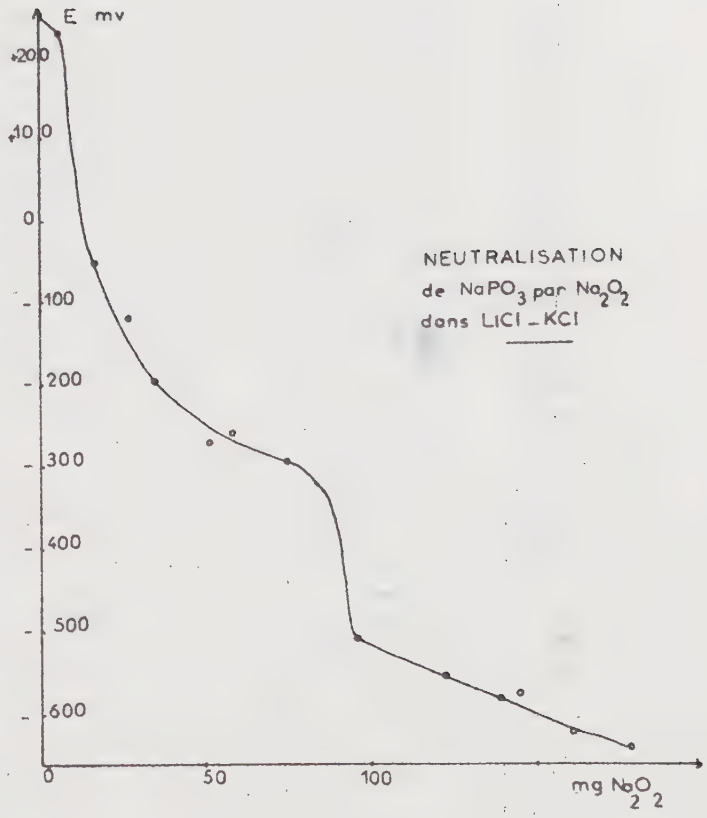
Cependant, selon ces mêmes auteurs, le pyrophosphate étant un acide très faible dans les chlorures fondus, le titrage de $NaPO_3$ ne donne finalement naissance qu'à un seul saut de potentiel avec une certaine difficulté de reproductibilité des résultats.

L'erreur moyenne dans la détermination de quantités connues de "métaphosphate" atteignait 20% dans certaines expériences des auteurs précédents.

Nous avons travaillé sur des concentrations nettement inférieures à celles utilisées par SHAMS EL DIN.

L'allure des courbes de neutralisation du "métaphosphate" $NaPO_3$ et du pyrophosphate $Na_4P_2O_7$ par Na_2O_2 est donnée respectivement figure 24 et figure 25, et les résultats correspondants sont indiqués dans le tableau XXII.





Figures 24 et 25

Tableau XXII

Neutralisation du "méta" et du pyro phosphate par Na_2O_2 dans LiCl-KCl fondu

Nature du soluté	Concentration en mole/l. du soluté	Concentration du réactif en mole/l. consommée	Moles réactif / Moles soluté
$NaPO_3$	0,03704	0,03378	0,911
	0,0392	0,0386	0,974
$Na_4P_2O_7$	0,0271	0,0240	0,886

Nous rappelons que la densité de LiCl-KCl à 450°C est 1,648.

(43)

Nous voyons qu'il n'est effectivement possible d'observer qu'un seul saut de potentiel.

Que l'on parte de "métaphosphate" ou de pyrophosphate, nous obtenons un virage correspondant à une consommation d'ions O^{2-} équivalente à une transformation en orthophosphate. Contrairement aux conclusions de SHAMS EL DIN, nous avons constaté que la neutralisation du pyrophosphate dans l'eutectique LiCl-KCl fondu peut être réalisée quantitativement.

Nous estimons que la reproductibilité est de l'ordre de 10% pour les "méta" et pyrophosphates. D'autre part, en raison de cette basicité insuffisamment différente entre ortho et pyrophosphate, contrairement au cas des nitrates alcalins fondus, il sera impossible de suivre par potentiométrie la réaction :

$$NaPO_3 + Na_3PO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7$$

ce qui a pu être vérifié expérimentalement.

4.3 - *Neutralisation des dérivés du molybdène VI.*

Dans cette série d'expériences, nous avons étudié essentiellement la neutralisation du trioxyde de molybdène MoO_3 et du pyromolybdate de sodium $Na_2Mo_2O_7$ au moyen d'une base forte, le péroxyde de sodium Na_2O_2 et d'une base faible l'orthophosphate trisodique Na_3PO_4.

4.3.1 - Etude de la réaction MoO_3 + Na_2O_2.

L'analyse potentiométrique de MoO_3 par Na_2O_2 permet d'obtenir des courbes dont l'allure est donnée figure 26.

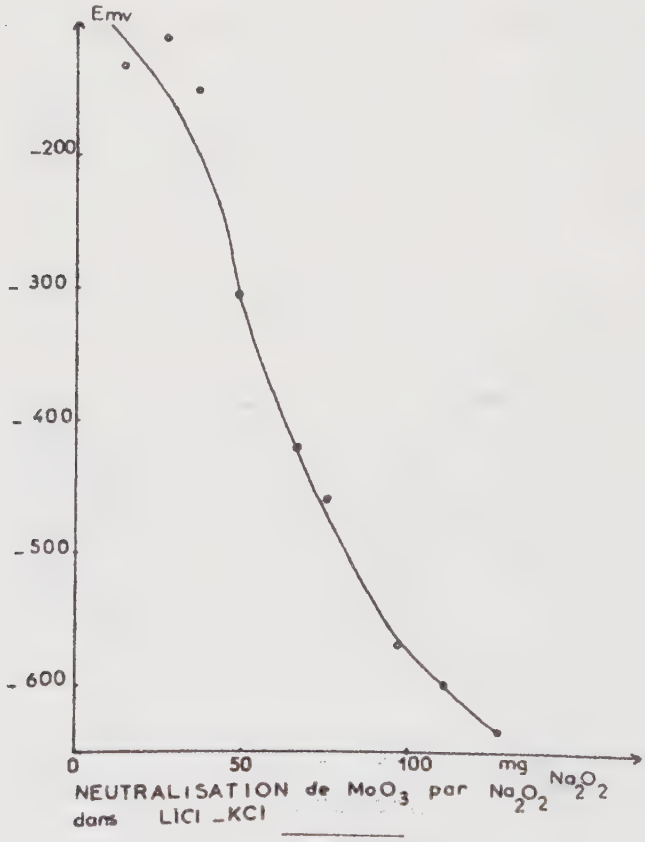


Figure 26

Nous n'observons qu'un seul saut de potentiel qui se produit pour une consommation proche d'un ion O^{2-} pour une molécule MoO_3 (tableau XXIII)

Tableau XXIII

Neutralisation de MoO_3 par Na_2O_2

Concentration en MoO_3 en mole/l.	Concentration du réactif en mole/l. consommé	Moles réactif / Mole soluté
0,0329	0,0455	1,382
0,0169	0,0132	0,7863

Nous voyons que la précision des résultats est assez mauvaise. D'autre part, nous ne pouvons déceler potentiométriquement la réaction $2MoO_3 + O^{2-} \rightleftarrows Mo_2O_7^{2-}$ faisant apparaître l'anion pyromolybdate mais seulement la formation d'orthomolybdate selon le schéma : $MoO_3 + O^{2-} \rightarrow MoO_4^{2-}$.

En outre, il n'est pas possible de suivre potentiométriquement la réaction inverse : addition de MoO_3 à une solution de péroxyde de sodium dans l'eutectique fondu. Il y a une très grande instabilité et une très mauvaise reproductibilité des potentiels.

4.3.2 - Neutralisation du pyromolybdate par Na_2O_2.

La neutralisation d'une solution de pyromolybdate de sodium se traduit par une variation de potentiel très semblable à celle enregistrée avec une solution de trioxyde de molybdène (figure 27), mais la consommation en ion O^{2-} est inférieure.

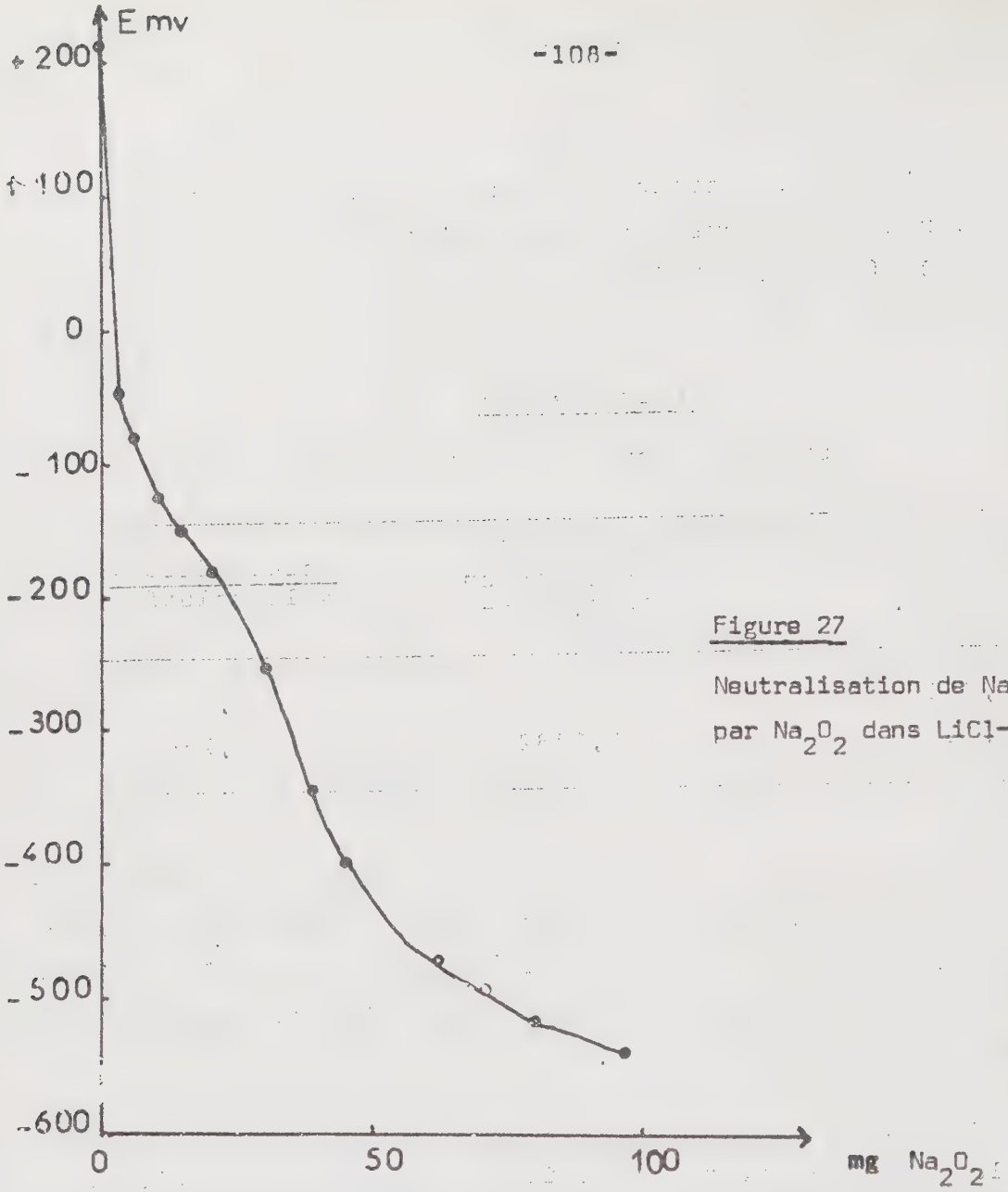


Figure 27

Neutralisation de $Na_2Mo_2O_7$ par Na_2O_2 dans LiCl-KCl

Nous constatons même qu'elle est en général très inférieure à la quantité théorique correspondant à la transformation en orthomolybdate Na_2MoO_4.

Tableau XXIV

Neutralisation de $Na_2Mo_2O_7$ par Na_2O_2

Concentration $Na_2Mo_2O_7$ en mole/l.	Concentration Na_2O_2 mole/l.	Mole réactif / mole soluté
0,03077	0,01474	0,4788

Il n'est pas exclu qu'au début l'oxydation du solvant contribue à une neutralisation partielle de l'anion $Mo_2O_7^{2-}$.

4.3.3 - Réactions MoO_3 + Na_3PO_4.

L'analyse potentiométrique de la réaction : trioxyde de molybdène + orthophosphate trisodique est possible dans les 2 sens : solution de MoO_3, addition de Na_3PO_4 et inversement. Les courbes obtenues ont l'allure indiquée figure 29 a et b.

Il faut remarquer que si le saut de potentiel est net, il se trouve assez faible. Il traduit la consommation d'une molécule d'orthophosphate pour une molécule de trioxyde de molybdène : tableau XXV.

Nous pouvons envisager la réaction de neutralisation suivante :

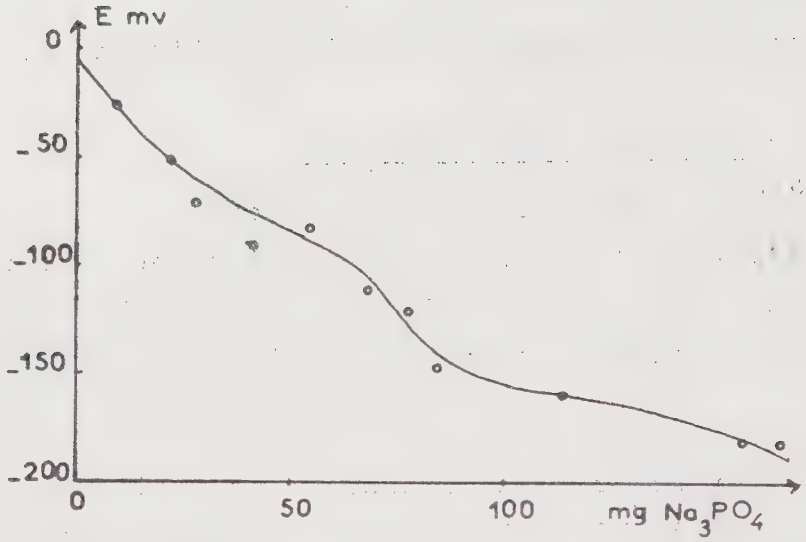
$$Na_3PO_4 + MoO_3 \rightarrow Na_2MoO_4 + (NaPO_3)$$

Dans ces conditions, les potentiels enregistrés avec notre électrode indicatrice traduisent le passage de l'orthophosphate à l'orthomolybdate, c'est ce qui explique la faible variation de potentiel observée.

Tableau XXV

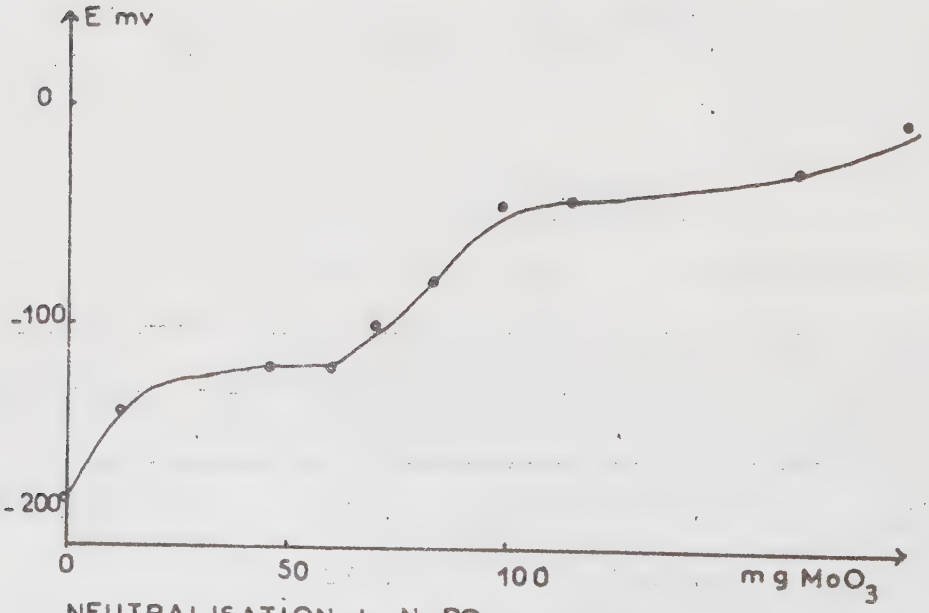
Neutralisation de MoO_3 par Na_3PO_4

Nature du soluté	Nature du réactif	Concentration du soluté en mole/l.	Concentration du réactif consommé en mole/l.	mole réactif / mole solute
Na_3PO_4	MoO_3	0,01968	0,01921	0,9765
MoO_3	Na_3PO_4	0,01628	0,01622	1



NEUTRALISATION de MoO_3 par Na_3PO_4
dans LiCl - KCl

Figure 29 a et b



NEUTRALISATION de Na_3PO_4 par MoO_3
dans LiCl - KCl

4.3.4 - Comparaison avec les dérivés du tungstène (VI)

Dans le cas de dérivés du tungstène, les expériences ont été réalisées avec du trioxyde de tungstène dont nous avons suivi la neutralisation avec le péroxyde de sodium et l'orthophosphate trisodique.

D'après nos résultats, nous pensons que le comportement de WO_3 est semblable à celui de MoO_3. En fait, il est apparu difficile d'avoir des sauts de potentiel pour des rapports acide/O^{2-} simples et parfaitement reproductibles.

Les équilibres sont très longs à s'établir et nous attribuons ces difficultés essentiellement à une mauvaise solubilité de l'anhydride tungstique dans le solvant utilisé.

Aussi, dans le cadre de notre travail, nous n'avons pas poursuivi l'étude des dérivés du tungstène.

4.4. - *Discussion générale - Comparaison avec les nitrates.*

Nos conditions expérimentales en milieu de LiCl-KCl fondu ont permis de suivre potentiométriquement un certain nombre de réactions acide-base mais avec une nettement moins bonne précision qu'en milieu de nitrate alcalin fondu.

D'autre part, dans le cadre de notre travail, il est apparu impossible de déterminer valablement le potentiel standard de l'électrode indicatrice d'ions O^{2-} que nous avons utilisée dans le milieu chlorure. Aussi, nous nous limitons à une brève discussion purement qualitative des différences de comportement des principaux acides étudiés dans les 2 solvants.

Dans les réactions de complexation avec la particule O^{2-} que nous avons examinées, les différences d'action des 2 solvants vont se traduire essentiellement par une dissociation plus ou moins grande des complexes O^{2-} formés .

A côté des différences de températures de travail : 388° dans les nitrates, 450° dans les chlorures, qui ne doivent pas prédominer dans nos résultats, nous pouvons considérer que l'état de dissociation des complexes va dépendre en grande partie du pouvoir accepteur du solvant vis à vis de la particule O^{2-}. En effet, nous pensons que les composés étudiés dans nos conditions sont indifférents vis à vis des ions chlorures dans l'eutectique LiCl-KCl.

Or, les deux types de solvants utilisés sont des sels alcalins et, que ce soit le cation K^+, Na^+ ou Li^+, le pouvoir accepteur de la particule est du même ordre (44) et extrêmement minime. Ces cations ne contribueront que faiblement par des actions de nature électrostatique à l'état de dissociation des oxyanions phosphates, molybdates et tungstates.

Par contre, ces deux solvants vont essentiellement se distinguer par leurs anions : les chlorures sont pratiquement sans action sur nos composés.

Les nitrates NO_3^- sont eux-mêmes des complexes oxydes, ils donnent lieu à l'équilibre :

$$NO_3^- \rightleftarrows NO_2^+ + O^{2-} \qquad (27) \text{ et } (45)$$

avec une constante d'équilibre à 300° de $10^{-23,2}$. Il en résulte que, hormis les questions de solubilité, certains oxydes ou oxyanions ne peuvent rester dans les solvants nitrates.

Dans notre domaine d'étude, c'est le cas des oxydes MoO_3 et As_2O_5, l'accepteur d'ion O^{2-} le plus fort pouvant exister étant bien NO_2^+.

Dans les nitrates, les complexes oxydes XO^{n-} vont se comporter à la fois comme donneurs d'ions O^{2-} et accepteur d'ion NO_2^+ selon l'équilibre :

$$X^{(n-2)-} + NO_3^- \rightleftarrows XO^{n-} + NO_2^+$$

Nous pouvons donc prévoir que les complexes PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$ et MoO_4^{2-} et $Mo_2O_7^{2-}$ qui sont de très faibles donneurs d'ions O^{2-} (anions très stables dans ces milieux) seront encore plus stables dans LiCl-KCl où les actions dissociantes sont extrêmement faibles qu'en milieu nitrate où intervient l'action de l'anion. C'est ainsi que nous avons trouvé en particulier dans le milieu LiCl-KCl :

-qu'il n'est plus possible de suivre potentiométriquement la réaction $PO_4^{3-} + PO_3^{-} \rightleftarrows P_2O_7^{4-}$, l'anion orthophosphate n'étant plus assez basique.

-qu'il est tout juste possible de suivre celle correspondant à l'action de PO_4^{3-} sur le trioxyde de molybdène.

et que, d'autre part, le saut de potentiel correspondant par exemple aux transformations respectives des pyrophosphates et pyromolybdates en orthophosphate et orthomolybdate est bien moins important que dans les nitrates alcalins malgré la température de travail plus élevée.

Finalement, si le solvant nitrate a l'inconvénient de présenter un domaine d'utilisation surtout limité du côté des milieux très acides, dans beaucoup de cas les réactions acide-base du type que nous avons discuté seront plus faciles à étudier dans ce milieu que dans l'eutectique LiCl-KCl. A cela s'ajoute que le solvant chlorure est beaucoup moins souple à manipuler et à purifier.

Conclusions.

Nous avons déterminé le potentiel standard de l'électrode à oxygène indicatrice d'ions O^{2-} en utilisant la décomposition du permanganate de potassium dans les nitrates alcalins fondus à 388°C.

Cette réaction est en effet génératrice de quantités connues d'ions O^{2-}. Au contraire, le décomposition de l'azoture de sodium que nous avons également étudiée donne des oxyanions azotés.

La neutralisation des phosphates et des dérivés du tungstène (VI) et de l'arsenic V par Na_2O_2 nous a conduit au classement suivant par ordre d'acidité décroissante :

$$WO_3 > As_2O_5 > PO_3^- > W_2O_7^{2-} > P_2O_7^{4-} > As_2O_7^{4-}$$

Les réactions acide-base des dérivés du tungstène VI et de l'arsenic V avec les phosphates nous ont permis l'évaluation des constantes d'équilibre relatives classées aussi par ordre d'acidité décroissante :

$$K_{WO_3/PO_4^{3-}} > K_{As_2O_5/PO_4^{3-}} > K_{W_2O_7^{2-}/PO_4^{3-}} > K_{WO_3/P_2O_7^{4-}}$$

Dans le solvant LiCl-KCl, l'étude de ces mêmes réactions est demeurée qualitative malgré l'utilisation d'une électrode de tungstène pour éviter la non réversibilité de l'électrode à oxygène (platine). Néanmoins, il est apparu que les oxyanions relativement stables comme PO_4^{3-}, WO_4^{2-} sont moins basiques dans le milieu chlorure que dans le milieu nitrate.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

Pages

Techniques expérimentales 1

1.1 - Potentiométrie dans les nitrates alcalins fondus 1

1.2 - Potentiométrie dans l'eutectique LiCl-KCl 5

CHAPITRE II

Détermination du potentiel standard d'une électrode indicatrice d'ions O^{2-} 9

2.1 - Principe 11

2.2 - Comportement de l'azoture de sodium dans les nitrates alcalins fondus 16

2.3 - Etude de la décomposition du permanganate de potassium dans les nitrates alcalins fondus 29

2.3.1 - Généralités 29

2.3.2 - Etude dans le solvant $NaNO_3$ 31

2.3.3 - Etude dans le solvant KNO_3 41

2.3.4 - Etude dans le solvant eutectique 45

2.3.5 - Vérification de (O^{2-}) 48

2.3.6 - Etude du mécanisme réactionnel 54

CHAPITRE III

Neutralisation acide-base dans les nitrates alcalins fondus 57

A/ - Complexes O^{2-} 59

I-Etude des dérivés du tungstène dans KNO_3 fondu 59

1-Neutralisation de l'anhydride tungstique par le péroxyde de sodium 61

2-Etude de la neutralisation du pyrotungstate de sodium par le péroxyde de sodium 67

3-Calcul de la constante d'acidité du couple $2\ WO_3/W_2O_7^{2-}$ 70

4-Calcul des constantes d'équilibre du métaphosphate de sodium et du pyrophosphate de sodium 71

pages

5-Comportement acide-base des phosphates vis à vis des dérivés du tungstène VI dans le nitrate de potassium fondu 71

II- Etude des composés arséniés dans KNO_3 fondu 83

1-Courbe de dérive de $3As_2O_5$, $5H_2O$ 83

2-Etude de la neutralisation du pentoxyde d'arsenic par le péroxyde de sodium 85

3-Calcul des constantes d'équilibre correspondant aux différentes étapes de la neutralisation de As_2O_5 par Na_2O_2 86

4-Comportement acide-base des phosphates vis à vis des dérivés de l'arsenic (V) dans le nitrate de potassium fondu 89

B/ - Généralisation de la notion acide-base de LUX 94

CHAPITRE IV

Réactions acide-base dans l'eutectique LiCl-KCl 99

4.1 - Introduction - Généralités 101

4.2 - Neutralisation des méta. et pyrophosphates 103

4.3 - Neutralisation des dérivés du molybdène VI 106

4.4 - Discussion générale - Comparaison avec les nitrates 111

Conclusions 114

BIBLIOGRAPHIE

(1) Melle COUMERT - Thèse LYON - Décembre 1966.
(2) Fritz EPHRAÏM - Inorganic Chemistry p.708.
(3) DELARUE - Thèse Paris 1960.
(4) H.A. LAITINEN et W.S. FERGUSON - Anal. Chem. 29,4,1957
(5) R.A. OSTERYOUNG - Ph.D. Thesis University Illinois 1954.
(6) A.M. SHAMS EL DIN et A.A. EL HOSARY
J. Electroanal. Chem. 8, 139(1964)
(7) A.M. SHAMS EL DIN et A.A. EL HOSARY
J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966)3043-45
(8) R. MOLINA - Rapport C.E.A n°2125 (1962)
(9) H.A. LAITINEN et B.B. BHATIA
J. Electrochem. Soc. 1960, 107,705
(10)SWOFFORD et Mc. CORMICK - Anal. Chem. 1965,8,37,970
(11)E. ZINTL et H.H.V. BAUMBACH -Z. Anorg. Allg. Chem.
1931, 88, 198.
(12)TAYLOR et NIMS - J. Am. Chem. Soc. 60, 262, 1938.
(13)ABEGG et PICK - Z. Anorg. Chem. 51, 1, 1906
(14)LEDEN et SCHOON - Trans. Chalmens. Uni. Tech. Gothenburg
144, 3, 1954.
(15)Richard SCHRADER et Gerhard PRETZSCHNER - Talanta 13(1966)
1105, 12.
(16) Aurelian CALUSARU - C.R. Acad. Sciences Paris t 263
(18 Juillet 1966).
(17) ARNOLD J.W. - Anal. Chem. 17, 215 (1945).
(18) Van der MEULEN J.H. - Rec. Travaux Chim. 67, 600 (1948).
(19) James Riddick PARTINGTON et Chandulal CHHOTALAL SHAH
J. Chem. Soc. 1931, 2071.
(20) ANGELI - Gazz. Chim. Ital. 26, II, 19 (1896)
(21) F. ANGELICO et S. FANARA - Gazz. Chim. Ital. 31, II(15-21)
1901.
(22) ASKENASY et SOLBERG - Nernst Festschrift 53, Halle 1912.
(23) MOLES et CRESPI - Z. Physik. Chem. 100, 337, 1922.
(24) R. DOLIQUE et J. GALINDO - Bull. Soc. Chim. 9, 818, 1942.
(25) Ruth BENNETT et Owen J. HOLMES - Can. J. of Chem.
Vol. 41 (1963)
(26) Nouveau traité de Chimie Minérale PASCAL - Tome II -
Premier fascicule p.634.
(27) A.M. SHAMS EL DIN et A.A. GERGES - Electr.Chim. Acta.
9, 613, 627 (1964).
(28) H. BLOOM et D.C. RHODES - J. Phys. Chem. 60, 791, 1956.
(29) GMELINS - Handbuch der Anorg. Chem. Kalium Lieferung 1
p.1109.
(30) Hermann LUX et Robert FREY - Z. Anorg. Chem. 1948,257,86.
(31) Nouveau traité de chimie minérale PASCAL Tome XVI p.1022.
(32) A.M. SHAMS EL DIN et A.A. EL HOSARY - J. Electroanal. Chem.
9 (1965) 349.

(33) GMELINS W. Handbuch der Anorg. Chem. p.219, $Na_2O,2WO_3$
(34)FORCHER - Bull. Soc. Chim. V 197, 1863.
(35)L.T. JONES Ind. Engng. Chem. (ed. anal.) 14, 536 (1942).
(36)M.PORTHAULT - Thèse Lyon (1962).
(37)A.M. SHAMS EL DIN, A.A. EL HOSARY et A.A. GERGES
J. Electroanal. Chem. 8(1964) 312, 323.
(38)HERMANN LUX - Zeitsch. Electrochem. Bd. 45, N.4,1939.
(39)D.F. HILL et L.F. AUDRIETH - J. Phys. Chem. (1950) 54,690
(40)W.J. BURKHARD et J.D. CORBETT - J. Am. Chem. Soc. 1957
79, 6362.
(41)E. BRINER et P. ROTH - Helv. Chim. Acta. 31, 1352 (1948)
(42)A.M. SHAMS EL DIN, A.A. EL HOSARY et A.A. GERGES
J. Electroanal; Chem. 6(1963) 131-140.
(43)E.R. Van ARTSDALEN et I.S. YAFFE - J. Phys. Chem.
59, 118, 1955.
(44)A.M. SHAMS EL DIN et A.A. EL HOSARY - J. Electroanal. Chem.
16 (1968) 551, 562.
(45)Bernard TREMILLON - Revue de Chimie Minérale T.3,1966, p.767.

Vu :

Les membres du Jury :

J.C.MERLIN

M.PORTHAULT

G. THOMAS

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J.BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 4 Juillet 1968

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P.LOUIS